AUSFÜHRLICHES

HANDBUCH

DER

PHOTOGRAPHIE

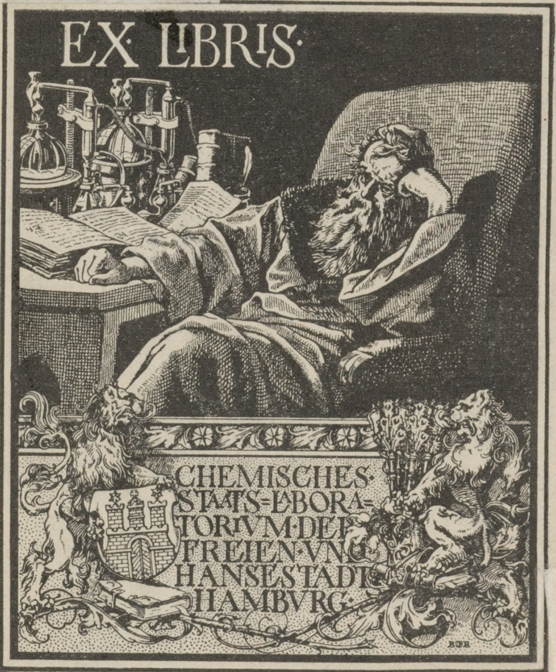
VON

Dr. J. M. EDER

Bibliothek des Chemischen
Staats-Laboratoriums in Hamburg.

Abt. ~~J~~ No. 12a

Lf 1/12



Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Regierungsrath Dr. **Josef Maria Eder.**

Mit etwa 2000 Holzschnitten und 19 Tafeln.

Zwölftes Heft.
(Vierten Bandes erstes Heft.)

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1898.

Die photographischen

Copirverfahren mit Silbersalzen

(Positiv-Process)

auf

Salz-, Stärke- und Albumin-Papier etc.

Von

Regierungsrath Dr. **Josef Maria Eder,**

Director der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, k. k. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

Mit 69 Holzschnitten.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

CHEMISCHES STAATS-LABORATORIUM IN HAMBURG

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1898.

Alle Rechte vorbehalten.

Lf 1/12

CHEMISCHES STAATS-LABORATORIUM in HAMBURG

Bibliothek des Chemischen
Staats-Laboratoriums in Hamburg.

Abt. 2 F 12 a

SAWK: Problemgesch.
Photographie

Inhalt des zwölften Heftes.

Die photographischen Copirverfahren mit Silbersalzen (Positiv-Process).

Erstes Capitel.

Seite

Geschichtliches über die Copirprocesse mit Silbersalzen 1

Zweites Capitel.

Einleitung zu den Copirverfahren auf Papier 10

Eintheilung der Auscopirpapiere in Badepapiere und Emulsionspapiere. — Einfluss des Bildträgers auf die Silbercopien. S. 14.

Drittes Capitel.

Entstehung photographischer Silberdrucke mittels verschiedener Silbersalze. — Zusammensetzung der Silbercopien 15

Silbernitrat auf Papier. S. 15. — Chlorsilberpapier. Albuminpapier. S. 15. — Einfluss verschiedener Silbersalze auf den Copirprocess. S. 17. — Bromsilberpapier. S. 22. — Jodsilber im Copirprocess. S. 23. — Allgemeine Uebersicht über das Fixiren positiver Copien. S. 23. — Allgemeine Uebersicht über das Vergolden der Copien. S. 24. — Chemische Zusammensetzung der Silbercopien. S. 25. — Verhalten der Silberdrucke gegen Reagentien. S. 28.

Viertes Capitel.

Photometrische Bestimmungen der Lichtempfindlichkeit verschiedener Silberverbindungen. — Gradation der Copirpapiere . . . 30

Lichtempfindlichkeit verschiedener zum Auscopirprocess verwendeter Silbersalze. S. 30. — Wiedergabe der Tonabstufungen zwischen Licht und Schatten beim Copirprocess. Gradation der Auscopirpapiere. S. 38. — Wirkung des Sonnenspectrums auf verschiedene im Copirprocess verwendete Silberverbindungen. S. 41.

Fünftes Capitel.

Die Praxis des Vergoldens, Platinirens und unechten Tonens der Silbercopien 44

Ueber die zum Tonen verwendeten Gold- und Platinsalze. Chemische Vorgänge beim Verarbeiten der Gold- und Platintonbäder. S. 44. — Die zum Vergolden photographischer Silberbilder verwendeten Goldsalze. Auri- und Auro-Verbindungen. S. 44. — Umsetzung der Goldsalze mit metallischem Silber. S. 46. — Selbstzersetzung der Goldbäder. Inactive Goldbäder. S. 46. — Eintheilung der Goldtonbäder. S. 47. — Principien der Herstellung neutraler Goldbäder. S. 49. — Princip der Herstellung alkalischer Goldbäder. S. 49. — Hyposulfit-Ton-

Seite

bäder. S. 53. — Rhodangold-Tonbäder. S. 53. — Einfluss der Temperatur bei Goldbädern. S. 57. — Tonfixirbäder. S. 57. — Verbrauch an Tonfixirbad. S. 61. — Platiniren der Salzpapiere und Emulsionspapiere zur Erzielung bräunlicher bis braunschwarzer Töne. S. 61. — Selbstzersetzung der Platinbäder. S. 64. — Combinirte Gold-Platintonung zur Erzielung reinschwarzer oder blauschwarzer Töne. S. 65. — Palladium-, Iridium-, Osmium-, Rhodium- und Rutheniumsalze als Tonungsmittel. S. 66. — Schwefeltonung. Tonbäder ohne Gold oder andere Edelmetalle. S. 67. — Tonbäder für Silbercopien ohne Gold. S. 67.

Sechstes Capitel.

Die Praxis des Fixirens der Silberbilder 69

Chemische und physikalische Vorgänge beim Fixiren von Silberbildern. S. 69. — Zusätze zum Fixirnatronbade. S. 71.

Siebentes Capitel.

Atelier und Laboratorium für den Copirprocess. — Ueber das Präpariren der Papiere. — Ammoniak-Räucherung. — Copiren und Waschen. — Aufkleben und Satiniren 75

Das Copir-Atelier. S. 75. — Die Dunkelkammer. S. 75. — Aufbewahren von Rohpapier und von photographischem Papier. S. 76. — Manipulationen beim Präpariren der Papiere in Bädern (Silbern u. s. w.). S. 76. — Räuchern mit Ammoniak. S 78. — Der Copirrahmen. S. 80. — Vignetten und Ovalbilder. S. 82. — Das Copiren von mehreren Negativen. Combinationsdruck. S. 85. — Vorrichtungen und Vorgänge beim Waschen der Papiere, insbesondere nach dem Fixiren. S. 86 — Eliminirung der letzten Spuren von Fixirnatron aus den Papierbildern. S. 92. — Chemische Mittel. S. 92. — Physikalische Mittel. S. 94. — Prüfung des Waschwassers auf einen Gehalt an Fixirnatron. S. 94.

Achtes Capitel.

Ueber die zu den photographischen Copirprocessen verwendeten Papiersorten 97

Rohpapiere. S. 97. — Handelssorten von photographischen Rohpapieren. S. 100. Baryt- oder Emailpapier für Emulsionspapiere. S. 102.

Neuntes Capitel.

Mattpapiere mittels des Silber-Badeverfahrens. — Salzpapier. — Arrow-root-Papier. — Gelatinepapier. — Harzpapier. — Albumin-Mattpapier 105

Einfaches Salzpapier. S. 105. — Einfluss der Menge des Chlorides im Salzpapier auf seine Eigenschaften. S. 106. — Stärke-, Arrow-root- und Gelatine-Salzpapier. S. 107. — Harzpapier. S. 111. — Darstellung von Harz-Gelatinepapier nach E. Valenta. S. 113. — Darstellung von Harz-Arrow-root-Papier nach Hübl. S. 114. — Harzpräparation von Japanpapier. S. 114. — Albumin-Arrow-root-Papier. Albumin-Mattpapier. S. 114. — Caseïn. S. 115. — Vergolden der Salzpapiere (Arrow-root-, Gelatine-, Harzpapiere) zur Erzielung violett- bis blauschwarzer Töne. Platintonung. S. 116. — Fixiren. S. 116. — Fertigmachen der Salzpapiere und analoger Mattpapiere. S. 117. — Photographie auf Zeug u. s. w. S. 117. — Bleichen von Photographien. Ueberziehen von Silberbildern mit Tusche und Ausbleichen ersterer. Zauberphotographien. Rauchbilder. S. 117.

Zehntes Capitel.

Seite

Albuminpapier 119
Fabrikation des Albuminpapieres. S. 121. — Papier mit coagulirtem Albumin. S. 124. — Doppelseitig albuminirtes Papier. S. 124. — Aufbewahren des Albuminpapieres. S. 124. — Das Positiv-Silberbad für Albuminpapier. S. 125. — Veränderungen des Positiv-Silberbades nach längerem Gebrauch und dessen Wiederherstellung. S. 126. — Verschiedene Zusätze zu dem Positiv-Silberbad. S. 127. — Silberverbrauch beim Copirprocess. S. 130. — Sensibilisiren des Papieres auf dem Silberbade. S. 131. — Das Trocknen des gesilberten Papieres. S. 131. — Räuchern mit Ammoniak S. 131. — Aufbewahrung des sensibilisirten Papieres. S. 132. — Herstellung von haltbarem gesilberten Albumin-Dauerpapier. S. 133. — Das Waschen der Copien vor dem Vergolden. S. 136. — Das Tonen der Albuminbilder. S. 137. — Goldbäder für Albuminpapier. S. 138. — Manipulationen beim Vergolden der Bilder. S. 142. — Das Fixiren der Albuminbilder. S. 143. — Das Waschen der fixirten Bilder. S. 143. — Das Trocknen. S. 143.

Elftes Capitel.

Celloïdinpapier oder Chlorsilbercollodion-Papier 144
Herstellung der Celloïdin-Emulsion. S. 145. — Mischen der Emulsion. S. 146. Methoden von E. Valenta. S. 146. — Methode von Belitski. S. 149. — Methoden von P. Hanneke. S. 150. — Filtriren der Emulsion. S. 150. — Verbrauch an Chlorsilbercollodion-Emulsion. S. 150. — Veränderungen der Celloïdin-Emulsion beim Stehen. S. 151. — Ueberziehen des Barytpapieres mit Celloïdin-Emulsion. Trocknen und Aufbewahrung des Celloïdinpapieres. S. 151. — Präparation mit Handguss. S. 151. — Herstellung von Celloïdinpapier mittels Giessmaschinen. S. 152. — Das Trocknen der Celloïdinpapiere. S. 155. — — Verpacken und Aufbewahren des Celloïdinpapieres. S. 156. — Celloïdin-Mattpapier. S. 156. — Abziehbares Celloïdinpapier. S. 157. — Verarbeitung des Celloïdinpapieres. S. 157. — Fehler beim Arbeiten mit Celloïdinpapier. S. 160.

Zwölftes Capitel.

Aristopapier. — Chlorsilbergelatine-Emulsion zum Auscopirprocess 161
Darstellung der Chlorsilbergelatine-Emulsion für Aristopapiere. S. 162. — Herstellung von normal copirendem Aristopapier (für Negative mittlerer Dichte). S. 165. — Herstellung von besonders brillant copirendem Aristopapier mittels Chlorchromocitrat-Emulsion. S. 166. — Ueberziehen von Papier mit der Aristo-Emulsion. S. 167. — Aufbewahrung von Aristopapier. S. 169. — Copiren und Tonen der Aristobilder. S. 169. — Getrennte Gold- und Fixirbäder. S. 169. — Gemischte Tonfixirbäder. S. 170. — Das Fixiren. S. 171. — Waschen, Trocknen und Aufkleben der Aristobilder. S. 171. — Opalinbilder. S. 173. — Fehler beim Verarbeiten von Aristopapier. S. 173.

Dreizehntes Capitel.

Pflanzeneiweiss-Papier. — Protalbinpapier 174

Vierzehntes Capitel.

Das Fertigmachen der Copien 176
Die gebräuchlichen Formate der Papierbilder. S. 176. — Zerschneiden der

Seite

Copien. S. 176. — Das Aufkleben der Bilder. S. 178. — Das Satiniren der aufgezogenen Bilder. S. 180. — Bombée- oder Caméebilder. S. 181. — Retouchiren und Poliren der Papierbilder. S. 181. — Gelatiniren oder Emailliren der Bilder. S. 183.

Fünfzehntes Capitel.

Abschwächen zu stark copirter Silbercopien 184

Sechzehntes Capitel.

Das Vergilben und Verblassen der Silbercopien. — Verziehen der Papierbilder 185

Das Vergilben der Silbercopien. S. 185. — Wiederherstellung vergilbter Bilder. S. 188. — Das Verziehen der Papierbilder. — S. 188.

Siebzehntes Capitel.

Copien mittels Hervorrufung auf sogenannten Auscopir-Papieren 189

Entwicklungsbilder auf Chlorsilberpapier. S. 189. — Entwicklungsbilder auf jodsilberhaltigen Papieren. S. 190. — Entwicklungsbilder auf Bromsilberpapier mit Gallusentwickler. S. 191. — Entwicklungsbilder auf Chlorsilber-Emulsionspapier. S. 191. — Entwicklungsbilder auf Malerleinwand. S. 191.

Achtzehntes Capitel.

Analyse der Silberbäder. — Argentometer 192

Aräometrische Silberprobe. S 192. — Chemische Silberprobe. S. 193.

ERSTES CAPITEL.

GESCHICHTLICHES ÜBER DIE COPIRPROCESSE MIT SILBERSALZEN.

Die Lichtempfindlichkeit eines mit Silbernitrat getränkten Papieres wurde von Hellot zuerst 1737 erwähnt; freilich machte er von seiner Entdeckung keinen anderen Gebrauch, als dass er die Silberlösung als sympathische Tinte benutzte, welche auf weissem Papier Schriftzüge gab, die im Finstern Monate lang unsichtbar blieben, in der Sonne aber schon nach einer Stunde dunkel hervortraten. Dies war die erste Anwendung eines mit Silberlösungen lichtempfindlich gemachten Papieres, wie der Verfasser zuerst in seiner „Geschichte der Photochemie“ [1]) nachgewiesen hatte.

Scheele benutzte 1777 zuerst ein mit Chlorsilber bestrichenes Papier zur Untersuchung der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums, und Sennebier wiederholte 1782 diesen Versuch [2]). Wedgwood veröffentlichte im Jahre 1802 zuerst seine bereits im 1. Band dieses Handbuches (S. 59) erwähnte Abhandlung über die Wiedergabe von Bildern durch das Licht. Er copirte mittels Silbernitratpapieres „den Schatten einer Figur“, Glasgemälde, sowie Blätter und die Flügel von Insecten. Davy fügte dieser Abhandlung im Jahre 1802 hinzu, dass er mit dieser Methode Bilder des Sonnenmikroskopes copirt habe und dass das Chlorsilber lichtempfindlicher als Silbernitratpapier ist.

Talbot nahm im Jahre 1834 die Versuche Wedgwood's mit Papier, welches mit Silbernitrat getränkt war, wieder auf (s. dieses Handbuch Bd. 2, S. 126) und war damals insbesondere bestrebt, Bilder in der Camera obscura zu erhalten. Jedoch misslang dies in Folge der zu geringen Lichtempfindlichkeit dieses Präparates. Er trat mit seinen Versuchen erst an die Oeffentlichkeit, als Daguerre's Erfindung im Jahre 1839 von sich reden machte. Fox Talbot zeigte in einem Brief vom 29. Januar 1839 der französischen Akademie der Wissenschaften an, dass er eine Reclamation, betreffs der Priorität zur Fixirung von Lichtbildern in der Camera obscura gegenüber Daguerre absenden werde [3]), wobei er allerdings nicht den Erfolg seiner

1) Phot. Corr. 1881. Bd. 18, S. 5. — S. dieses Handbuch, Bd I, Abth. 1, S. 19. — Die Ausführungen über die specielle Geschichte der Copir- und Tonungsverfahren wurden auf Grund von Quellenstudien des Verfassers zuerst in der ersten Auflage (Bd. 4) dieses Werkes veröffentlicht, da andere historische Schilderungen dieser Art früher nicht vorlagen. Später schloss sich Ch. Fabre in seiner „Traité encyclopédique de photogr.“, Bd. III, 1890, S. 56, diesen Darstellungen an.

2) S. dieses Handbuch, Bd. I, Abth. 1, S. 59.

3) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 171.

Prioritätsansprüche gegenüber Daguerre in dieser allgemeinen Fassung erzielte, aber das unbestreitbare Recht auf die Priorität der Fixirung der Papierbilder erwarb. Am 30. Januar 1839 theilte nämlich Talbot[1]) der Königlichen Societät in London mit, dass sein Verfahren darin bestehe, dass er Papier mit einer gewissen (nicht näher genannten) Substanz überziehe und exacte Copien von Zeichnungen, Gravuren, Manuscripten u. s. w. gewinne.

Am 20. Februar theilt Talbot in einem Briefe an Biot (Mitglied der französischen Akademie der Wissenschaften) die Beschreibung seines Verfahrens, Lichtbilder auf Papier herzustellen und zu fixiren, mit. Er tränkte Papier mit Kochsalzlösung, brachte es dann in ein Silbernitratbad und trocknete es beim Feuer. Schon damals erkannte er, dass die Concentration der Salzlösung von Einfluss auf die Empfindlichkeit sei. Talbot erwähnte, dass man damit leicht Blätter und Blumen im Sonnenlicht copiren kann. Er gab damals an, dass solches Papier mit Silbernitratüberschuss empfindlicher sei, als solches, welches schliesslich nochmals in einem Kochsalzbad gebadet wurde; jedoch könne man, schreibt Talbot, dieses Papier sofort wieder empfindlicher machen, wenn man es wieder in Silberlösung badet; dann werde es sogar empfindlicher als nach dem ersten Silberbade und gestatte sogar die Erzeugung von Bildern in der Camera obscura (?). Besonders wichtig sind Talbot's Angaben über das Fixiren der Papierbilder, und namentlich hierin besteht der grosse Werth und die historische Wichtigkeit seiner Publikation über die photographischen Papierbilder. Er gab drei Fixationsmittel an: 1. Das erste Mittel, womit er Erfolg hatte, war Jodkalium, welches das Silbersalz des Papieres in sehr unempfindliches Jodsilber umwandelt. Er schrieb es in geringer Concentration vor. 2. Eine starke Kochsalzlösung, in welche das Papierbild getaucht wird. 3. Zeigt Talbot an, dass ihm Herschel eine sehr schöne Methode zur Fixirung mitgetheilt habe, er könne jedoch diese Erfindung Herschel's (nämlich, wie sich später herausstellte, die Anwendung von unterschwefligsaurem Natron) ohne Bewilligung des letzteren noch nicht mittheilen.

Am 1. März 1839 theilte Talbot[2]) als neues Fixirmittel Ferrocyankalium mit, welches jedoch nicht immer sichere Resultate gebe. Nunmehr machte er auch Herschel's Erfindung allgemein bekannt, dass nämlich das unterschwefligsaure Natron ein ausgezeichnetes Fixirmittel sei. Herschel hatte bereits in den Jahren 1819 und 1820 die Salze der unterschwefligen Säure entdeckt und studirt und die lösende Wirkung des unterschwefligsauren Natrons für Chlorsilber schon damals gefunden. Talbot erkannte die ganze Tragweite dieser Entdeckung und bemerkte mit Recht, dass der Vortheil der Herschel'schen Methode darin bestehe, dass sie das Chlorsilber gänzlich aus dem Papier entfernt und nicht bloss die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze herabdrückt (wie dies z. B. beim Jodkalium der Fall ist).

Am 15. März 1839 schrieb Talbot eine weitere Mittheilung an Biot, welche in der französischen Akademie der Wissenschaften verlesen wurde und die wichtige Entdeckung der grossen Lichtempfindlichkeit von Bromsilberpapier enthielt[3]). Er tränkte Papier mit Silbernitrat, dann mit Bromkalium und hierauf nochmals mit Silbernitrat und trocknete es dann. Er fand, dass dieses Papier selbst im schwachen Lichte sehr empfindlich sei und im Lichte anfangs bläulichgrün, dann olivengrün und schwarz werde. Talbot erhielt sogar in der Camera nach 6 bis 7 Minuten ein Bild

---

1) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 303.
2) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 341.
3) Compt. rend 1839. Bd. 8, S. 409.

eines Fensters. Die Fixation geschah wie beim Chlorsilberpapier. Biot bestätigte die grosse Lichtempfindlichkeit des Talbot'schen Bromsilberpapieres[1].

Durch Talbot und Herschel war somit die Grundlage unserer photographischen Copirverfahren auf Chlorsilberpapier und Bromsilberpapier gelegt worden.

Den beiden Engländern gebührt das Verdienst, den photographischen Process auf Papier lebensfähig gemacht und das beste Fixirmittel gefunden zu haben.

Talbot erkannte auch die grosse Wichtigkeit des Copirprocesses auf Papier zu jenen Zwecken, welche wir kurzweg als Lichtpauserei bezeichnen. Er legte nicht nur 1839 Copien von Zeichnungen vor (s. oben), sondern am 23. März 1840 übersendete er der französischen Akademie der Wissenschaften getreue photographische Copien von alten Schriften und Documenten, deren Genauigkeit und Leserlichkeit auch die Mitglieder der Akademie des Belles-Lettres zur vollen Anerkennung veranlasste[2].

Auch Daguerre hatte eine Methode angegeben, um Chlorsilberpapier herzustellen. Biot theilte diese Methode in der Sitzung der französischen Akademie der Wissenschaften vom 18. Februar 1839 mit[3], welche Daguerre schon seit 1826 gekannt haben soll. Er tränkte Papier mit „Salzsäure-Aether“, dann mit Silbernitrat. Das Fixiren geschah in sehr unvollkommener Weise durch Waschen mit Wasser.

Die Methode Daguerre's mit Salzsäure-Aether fand jedoch keinen Eingang in die photographische Praxis

(Ueber die gleichfalls im Jahre 1839 publicirte Methode Lassaigne's, durch Copiren directe positive Copien zu erhalten, haben wir schon an anderer Stelle berichtet (s. dieses Handbuch, Bd. 2, S. 80).

Im Jahre 1840 stellte Herschel seine wichtigen Untersuchungen über das Verhalten verschiedener auf Papier aufgetragener Silberverbindungen gegen das Sonnenspectrum an Er verglich Silbernitrat-, Chlorsilber- und Bromsilberpapier und fand, dass das „chemische Spectrumbild“ auf ersterem 1,57 mal länger als das leuchtende sichtbare Spectrum war, bei Chlorsilber war es 1,8 mal und bei Bromsilber sogar 2,16 mal länger, so dass die Ueberlegenheit des letzteren in Bezug auf Empfindlichkeit gegen verschiedene Strahlen daraus hervorging[4].

Auch Becquerel gab an, dass ein mit Bromkaliumlösung bestrichenes, getrocknetes und mit Silbernitrat behandeltes Papier empfindlicher ist, als Chlorsilberpapier[5].

Fyfe beschrieb im Jahre 1839 eine Methode zur Herstellung von photographischem Papier mit phosphorsaurem Silber. Er behandelte entweder Papier nacheinander mit phosphorsaurem Natron und Silbernitrat oder bestrich das Papier mit einer Lösung von phosphorsaurem Silber in Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak. Die damit hergestellten Lichtbilder fixirte er mit Ammoniak[6]. Diese Methode fand jedoch keine Anwendung in der photographischen Praxis (s. unten).

Vérignon hat zuerst im Februar 1840 ein Chlorbromsilber-Papier empfohlen (gesalzen mit Chlorammonium, Bromnatrium und Chlorstrontium), unter

1) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 410.
2) Compt. rend. Bd. 10, S. 485.
3) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 246.
4) Philos. Transact. for 1840. S. 26.
5) Bibl. univers. Bd. 33, S. 400. Pogg. 1841. Bd. 130, S. 43.
6) Edinb. new phil. Journ. 1839, S. 144. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 74, S. 55.

der Bemerkung, dass das Bromid das Papier empfindlicher als reines Chlorid mache [1]). Er fixirte mit Fixirnatron.

Zum Salzen der positiven Copirpapiere wurden ausser Chloriden oder Bromiden allerlei Präparate empfohlen, z. B. Jodide, Fluoride u. s. w.

A. v. Buda z. B. salzte Positivpapier mit Chlorammonium, Bromkalium, Jodammonium und Fluorammonium [2]).

Taylor theilte 1840 mit, dass man ein verbessertes Copirpapier dadurch erhalte, wenn man das mit Kochsalz gesalzene Papier mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak (durch Zusatz von Ammoniak zu Silbernitrat, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder auflöst) imprägnirt [3]), und Talbot beschrieb 1844 ein ganz ähnliches Verfahren [4]).

Nach vielen Versuchen und den praktischen Erfahrungen vieler Jahre erkannte man das Chlorid als das beste Salz für den Positivprocess, welches in der Folge der Hauptbestandtheil der Salz- oder Albuminpapiere, sowie der Emulsions-Copirpapiere blieb, zu welchem allerdings häufig verschiedene Zusätze gemacht wurden; unter diesen verdient besonders der Zusatz der Citrate und Tartrate Erwähnung.

Die erste Mittheilung betreffs des Ueberziehens von Papier mit Substanzen, welche der Rauhheit und Porosität der Papierschicht entgegenwirken und dadurch Bilder von grösserer Feinheit im Silber-Copirprocess bewirkten, verdanken wir Blanquart-Evrard. Derselbe befasste sich mit dem im Jahre 1847 bekannt gewordenen Niepce'schen Negativverfahren mittels Eiweiss- oder Stärkeschichten auf Glas (s. Band II, S. 147), und fand im Jahre 1850, dass Albumin und Milchserum sowohl für Negativpapier mit Hervorrufung, als auch für Positiv-Auscopirpapier günstig wirke. Blanquart-Evrard legte seine Methode am 27. Mai 1850 der französischen Akademie der Wissenschaften vor (Compt. rend. 1850. Bd. 30, S. 663) und beschrieb u. A. die Präparation von Positivpapier mit Eiweiss, welches er mit Chlornatrium salzte und mit concentrirter Silberlösung (1:4) sensibilisirte.

Somit waren schon zu Anfang der fünfziger Jahre die Präparationsmethoden des Positivpapieres mit Albumin, Stärke und Gelatine bekannt, und ferner war bereits die Aufmerksamkeit auf den Zusatz von organischen Säuren zu den Silber-Copirpapieren gelenkt. Im Jahre 1856 studirte Hardwich das Verhalten des Silbercitrates im positiven Copirprocess genauer (Journ. Phot. Soc. London, Bd. 3, S. 6; Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 23). Er präparirte Papier mit einer Mischung von Natriumcitrat, Chlorammonium und Gelatine und sensibilisirte es durch Baden in Silbernitratlösung. Hardwich fand, dass das beim Silbern entstehende Silbercitrat das Bild günstig beeinflusste, weil die Copien kräftiger werden als mit reinem Chlorsilber und ihre Farbe mehr purpurroth bis braun wurde, ohne den unangenehmen blauen Ton reiner Chlorsilberpapier-Copien zu haben. Die Vergoldung der mittels neutralem Natriumcitrat und Chlorid erzeugten Papiere ging gut von statten.

Alle diese Copirprocesse wurden später praktisch verwendet. Zunächst wurde das Stärke-Chlorsilberpapier bevorzugt, dann (Anfang der sechziger Jahre) das einfach, später das doppelt albuminirte Papier, während die gelatinirten Papiere, sowie die Chlorocitratpräparation damals wenig Beachtung fanden.

---

1) Compt. rend. 1840. Bd. 10, S. 336.
2) Horn, Phot. Journ. Bd. 4, S. 8. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1855. S. 4.
3) Athenaeum Nr. 670. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 77, S. 467.
4) Repert. of pat. inv. Jan. 1844. 47. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 92, S. 44.

Gelatinirte Chlorbrompapiere wurden um das Jahr 1850 oder 1851 für den Positivprocess empfohlen, und zwar wurde in einer in dieser Zeit erschienenen Brochure von Romieu[1]) eine Mischung von 8 Thl. Gelatine, 2 Thl. Chlornatrium und 3 Thl. Bromkalium zum Präpariren des Papieres empfohlen. Wahrscheinlich gab die im Jahre 1850 veröffentlichte Poitevin'sche Methode der Herstellung von Negativen auf Glas mittels Gelatine die Anregung zu der oben genannten Anwendung des Leimes im Positivprocess.

Die Anwendung des Stärkekleisters als Zusatz zur Salzpräparation des Copirpapiers führte de Brebisson ein (Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 6 und 47). Er überzog Papier mit gekochter Tapiocastärke, welcher er Seesalz oder Chlorammonium zusetzte, sowie eventuell etwas Weinsäure oder Bernsteinsäure, um mehr russschwarze Töne zu erhalten.

Nachdem die erwähnten Copirpapiere, welche mittels des Badeprocesses sensibilisirt werden, durch beiläufig 25 bis 30 Jahre ihre Herrschaft behaupteten, erwuchs ihnen durch die haltbaren Emulsions-Copirpapiere eine starke Concurrenz (vergl. Bd. II, S. 490). Den stärksten Impuls gaben die Arbeiten G. Wharton Simpson's (1865), welcher das Chlorsilberemulsions-Copirverfahren ausarbeitete, sowie die Versuche Obernetter's (1867 und 1868), das Collodionpapier fabrikmässig darzustellen (s. Bd. II. S. 491). Allein erst die starke Verbreitung der Amateurphotographie, zufolge der Einführung des Bromsilbergelatine-Trockenverfahrens, machte das Bedürfniss nach haltbaren und bequem zu verarbeitenden Copirpapieren zu einem dringlichen, und um das Jahr 1890 eroberten sich sowohl Chlorsilbergelatine-Emulsionspapiere („Aristopapiere") als auch Chlorsilbercollodion-Papiere („Celloïdinpapiere") den Markt, so dass der Consum derartiger Papiere weitaus denjenigen der älteren Eiweiss- und Stärkepapiere übertraf (vergl. Bd. II, S. 490 und weiter unten bei der speciellen Beschreibung dieser Papiere).

Die positiven Papierbilder auf Chlorsilberpapier weisen in der Regel einen unschönen Farbenton auf, der sich dem Ziegelroth nähert. Das Schönen und Dunkelfärben der Bilder geschah anfangs vermittelst Schwefel, welcher mit Silber dunkles Schwefelsilber bildet.

In den vierziger Jahren war nur das Färben der Papierpositive mittels Schwefelung durch Fixirnatronbäder, welche in Folge eingetretener Zersetzung Schwefel ausschieden, bekannt. Alte Fixirnatronbäder färben die Papiercopien allmählich braun. Blanquart-Evrard beschrieb im Jahre 1847 diese Wirkung des Fixirnatrons[2]) und erwähnt, dass der Grund des Dunklerfärbens in einer Reaktion des Silbernitrates auf das Fixirbad bestehe, und dass man frische Fixirnatronbäder bald in „den gehörigen Zustand" überführen könne (d. h. dass es die Papierbilder dunkel färbt), wenn man in das Bad ein wenig concentrirte Silberlösung giesst[3]).

Blanquart-Evrard hatte auch den Zusatz von Essigsäure zum Fixirbade empfohlen, ebenso Fau (Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 39); Valicourt[4]) (1851) empfahl die Essigsäure durch Bleiacetat zu ersetzen, welche im Fixirnatron die Entstehung violetter Töne verursache, was auch Henderson[5]) (1862) beobachtete.

---

1) In Valicourt's Manuel de Phot. 1851 findet diese Brochure Erwähnung.
2) Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 104, S. 32.
3) Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 104, S. 275.
4) Valicourt, Manuel de Phot. 1851. S. 345.
5) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 484.

Aubrée theilte mit, dass Fixirnatron mit verdünnter Salpetersäure gleichfalls Silbercopien dunkel färbe[1]). — Der Abbé Laborde fügte eine Mischung von essigsaurem Ammoniak und Essigsäure[2]) zum Fixirnatron (Cosmos, vom 16. December 1853). — Durch alle diese Zusätze wird aus dem Fixirnatron die allmähliche Ausscheidung von Schwefel bewirkt, und der berühmte Chemiker Regnault warnte schon im Jahre 1855, dass alte Fixirnatronbäder die Copien wohl hübsch dunkel färben, dass aber diese dann rasch vergilben. Davanne und Girard zeigten unmittelbar danach, dass die in alten Fixirbädern dunkel gefärbten Silberbilder stets Spuren von Schwefel enthielten.

Das Schönen (Tonen) der positiven Papierbilder mit Goldsalzen wurde von Le Gray im Jahre 1850 eingeführt[3]). In seiner Brochure „Traité pratique de photographie sur papier et sur verre" (Juni 1850. Paris), in welcher auch zuerst der Verwendung des Collodions Erwähnung geschah (s. Bd. 2), beschrieb Le Gray die Herstellung positiver Papierbilder auf Salzpapier. Er empfahl nicht nur das Fixiren mittels eines Fixirnatronbades, dem etwas Silbernitrat zugesetzt war, sondern auf S. 22 erwähnt er auch, dass er sehr schöne sammetartige Töne erhielt, wenn er die Copien in ein Bad von sogen. Sel d'or (d. i. unterschwefligsaures Goldoxydul-Natron) in einer Verdünnung von 1 : 1000 tauchte.

Humbert de Molard beschrieb im Jahre 1851 (15. Januar 1851. Société d'encouragement, S. 44) die Anwendung verschiedener Goldbäder. Er wusch die Copien zuerst in Ammoniak, behandelte sie dann mit dem Goldsalz von Gelis und Fodor (unterschwefligsaures Goldoxydul-Natron) oder mit einer Lösung von Gold in Königswasser, welche mit Kreide neutralisirt war („Kreidegoldbad"). Schliesslich fixirte er mit einer jodhaltigen Cyankaliumlösung. Dieser Process war — was das Behandeln mit Ammoniak und Fixiren mit Cyankalium anbelangt — unvortheilhaft, aber er verdient unsere Beachtung, weil wahrscheinlich zum ersten Male in dieser Abhandlung die Anwendung des neutralen Chlorgoldbades (mit Kreide) beschrieben ist.

Später empfahl Le Gray an Stelle des Sel d'or das Behandeln mit einer mit Salzsäure angesäuerten Chlorgoldlösung. Er erwähnte in seiner zweiten Brochure „Photographie; Traité nouveau des procédés sur papier et sur verre" (welche ohne Jahreszahl gedruckt, jedoch nach Dr. E. Hornig im Jahre 1854 erschienen ist), dass man dasselbe zur Verbesserung des Tones der Bilder auf Salzpapier, welches (z. B. bei schlechtem Wetter) nur kurz belichtet und dann mit Gallussäure entwickelt wurde, benützen könne. Ferner empfiehlt er sowohl für Salzpapier- als auch für Albuminpapiercopien (ohne Hervorrufung) das sauere Chlorgoldbad; die Copien wurden gewaschen, in ein Bad von 1 Thl. Chlorgold, 25 Thl. Salzsäure und 1000 Thl. Wasser gebracht, dann gut gewaschen, damit keine Säure ins Fixirbad gelangt, und schliesslich mit unterschwefligsaurem Natron fixirt. Die Salzsäure sollte das freie Silbernitrat in Chlorsilber umwandeln, die Weissen der Copie klären und das Niederschlagen des

---

1) Compt. rend. 1850. Bd. 30, S. 747.

2) Vergl. die analoge Vorschrift von Barreswil und Davanne im Bull. Soc. franç. de Phot. 1855. S. 107.

3) Mercier schreibt in seinem Buche „Virages et fixages", Paris 1892, S. 6, die Einführung der Vergoldung der Papierbilder einem Dr. O'Schaugnessi in Calcutta zu und beruft sich auf Humbert de Molard mit einem Citate des „Bull. Soc. franç. Phot.", 20. April 1855. Wie Verfasser schon in der ersten Auflage dieses Heftes (1887) erwähnte, war jedenfalls Le Gray der erste, welcher das Vergoldungsverfahren publicirte. E.

Goldes auf dem Silberbilde beschleunigen. Le Gray vermied die Anwendung angesäuerter Fixirbäder und suchte jede Schwefelausscheidung in denselben zu vermeiden. Man beobachtete, dass bei dem Tonungsverfahren mit saurer Chlorgoldlösung die Intensität der Copien stark abnimmt und dieselben somit sehr kräftig gehalten werden müssen. Da diese zerstörende Wirkung grösser ist, wenn die Lösung des Chlorids freie Salzsäure enthält, so dachte man daran, die freie Säure durch den Zusatz eines Alkali zu vermindern.

So entstanden an Stelle der anfangs verwendeten sauren Goldbäder die neutralen oder alkalischen, welche nicht nur einen grösseren Reichthum der Farbentöne beim Schönen gaben, sondern auch den Vortheil hatten, das Fixirbad nicht zu verändern, wenn die Papiere aus dem Goldbade in die Fixirlösung gebracht wurden.

Eine mit Kreide neutralisirte Chlorgoldlösung wurde schon, wie erwähnt, von Humbert de Molard (1851) und auch von Bayard[1]) zum Schönen der positiven Bilder angewendet, jedoch liess letzterer dieses Bad nach dem Fixiren mit unterschwefligsaurem Natron folgen, was den Farbenton unbeständig machen muss, weil das beim Vergolden entstehende Chlorsilber im Bilde bleibt.

Die Einführung der alkalischen Goldbäder (vor dem Fixiren) verdanken wir Waterhouse in Halifax, wahrscheinlich im Jahre 1858[2]), es wurde kohlensaures Natron (oder später doppeltkohlensaures Natron) zum Chlorgold zugesetzt.

Man benutzte z. B. eine Lösung von 1 Thl. Soda in 400 Thl. Wasser und fügte 1 Thl. Chlorgold auf 3000 bis 4000 Thl. dieser Lösung hinzu[3]).

Die Vortheile dieser Verfahren bestanden nicht nur darin, dass man die Copien nicht so dunkel zu drucken brauchte, weil sie in alkalischen Goldbädern die Bilder weniger stark angriffen, sondern auch, dass ein Vergilben der Papiere im Bade nicht eintreten konnte, was leicht geschehen konnte, wenn das silbernitrathaltige Bild in die unterschwefligsaure Goldlösung (Sel d'or) gelangte.

Hardwich führte im December 1858 besonders für Albuminpapier zuerst ein Goldbad mit alkalischer Reaction und einem organischen Salze (nämlich citronensaurem Natron) ein, welches von Vielen als regelmässiger wirkend erkannt wurde und mehr blauviolette Farbentöne als das sodahaltige Bad gab. Hardwich mischte 3 Thl. doppeltkohlensaures Natron (? Sesquicarbonat of Soda), 1 Thl. Citronensäure und 280 Thl. Wasser mit Chlorgoldlösung; die Menge der Citronensäure reichte also nicht hin, um die Soda zu neutralisiren[4]). Statt Citronensäure erwähnte Hardwich die Möglichkeit der Anwendung von Weinsäure[4]).

---

1) Sitzung der Pariser Photographischen Gesellschaft am 18. Mai 1855 (Cosmos. Bd. 6, S. 710).

2) Hardwich nennt Waterhouse als den Erfinder des alkalischen Goldtonungs-Verfahrens (Hardwich, „Manual of phot. Chemistry". 1859. S. 157). Da Hardwich die Methode Waterhouse's änderte, indem er noch eine zur Neutralisation ungenügende Menge Citronensäure hinzufügte und diese seine Methode schon im December 1858 publicirte, so vermuthe ich, dass Waterhouse die alkalische Vergoldung schon 1858 einführte, weil sonst Hardwich die Priorität dieser Neuerung beansprucht haben würde.

3) S. die Beschreibung des Schönens mit alkalischen Goldbädern von Hughes Horn, Phot. Journ. 1860. Bd. 14. S. 19).

4) Journ. of Phot. Soc. London. December 1858; Bull. de la Soc. franç. Phot. 1859. S. 22.

Maxwell Lyte veröffentlichte im Jahre 1859[1]) die Methode der Vergoldung mittels phosphorsauren Natrons und Goldchlorid (1 g Chlorgold, 20 g phosphorsaures Natron und 1 Liter Wasser), welche sicherer als die bis dahin gebräuchlichen Goldbäder wirkte und haltbarer war als die Bäder mit Citronensäure; es wirkte insbesondere bei Albuminpapier gut, welches mehr Schwierigkeit beim Schönen im Goldbad darbot als Salzpapier. Lyte betonte, dass das Bad schwach alkalisch oder neutral, aber keinesfalls sauer sein dürfe.

In demselben Schreiben erwähnte Maxwell Lyte, dass man statt des phosphorsauren Natrons auch mit dem gleichen Erfolge Borax verwenden könne, und besonders das Boraxbad bürgerte sich später allgemein ein.

John Hey Wod wendete im November 1859 eine Mischung von Borax und doppeltkohlensaurem Natron mit Chlorgold als Tonbad an[2]).

Der Abbé Laborde empfahl kurz darauf (1860) eine Mischung von essigsaurem Natron (3 : 100) und Chlorgold als ein sicheres Goldbad, welches vor dem Fixiren angewendet wurde[3]). Das Schönungsbad mit essigsaurem Natron erfreute sich bald besonderer Beliebtheit und wird noch heute vielfach verwendet und auch mit anderen Salzen combinirt (z. B. verwendete Hughes[4]) u. A. eine Mischung von essigsaurem Natron und Soda).

Davanne und Girard machten aufmerksam, dass ähnlich wie phosphorsaures und kohlensaures Natron u. s. w., auch der Borax und das geschmolzene essigsaure Natron wirken, indem sämmtliche alkalisch reagiren[5]).

Bereits im Januar 1858 hatte Le Gray die Beobachtung bei der französischen Akademie der Wissenschaften niedergelegt, dass es vortheilhaft sei, dem Chlorgoldbade eine Kochsalzlösung beizumischen, weil man dann vor dem Vergolden das Silbernitrat aus den Papieren nicht so sorgfältig auszuwässern brauche; denn dasselbe wird durch Kochsalz sofort in Chlorsilber umgewandelt, welches keine Störung bewirke, wogegen Silbernitrat sich im Fixirnatronbade unter Bildung von Schwefelsilber umsetzen könne[6]).

Als Verbesserung dieses Verfahrens führte Le Gray in demselben Jahre das Tonungsverfahren mit Chlorkalk ein, welches gleichfalls zu den alkalischen Goldbädern zu zählen ist, da Chlorkalklösung immer alkalisch (nach Aetzkalk) reagirt. Er löste 3 Thl. Chlorkalk in 1000 Thl. Wasser, filtrirte und setzte 1 Thl. Chlorgold

---

1) Der Brief M. Lyte's, welchen er über diesen Process an die französische Photographische Gesellschaft richtete, ist vom 20. December 1858 datirt! Er gelangte jedoch erst in der Sitzung vom 21. Januar 1859 zur Verlesung (Bull. de la Soc. franç. de Phot. 1859. S. 34).

2) Horn, Phot. Journ. 1860. Bd. 13, S. 38. The phot. Journ., Liverpool and Manchester. November 1859.

3) Horn, Phot. Journ. 1860. Bd. 12. Cosmos 1860. Bd. 16, S. 460. — Es ist mir keine ältere Publikation über das Goldbad mit essigsaurem Natron bekannt als diejenige von Laborde, auch Leake nennt dieses Goldbad das „Laborde'sche" (Phot. News. Bd. 5, S. 458; Kreutzer, Zeitschr. f Phot. 1861. Bd. 4, S. 180). Ich finde auch Hannaford (in Liesegang's „Der Silberdruck" 1884. S. 2) als Erfinder des Goldbades mit essigsaurem Natron angegeben, ohne dass sich ein Quellennachweis, welcher diese Angabe begründen würde, daselbst vorfindet, oder dass ich eine Publikation Hannaford's, welche älter als die Laborde'sche wäre, vorgefunden hätte.

4) Phot. Archiv 1863. S. 286.

5) Phot. Archiv 1864. S. 200.

6) S. Bull. de la Soc. franç. de Phot. 1859. S. 15.

hinzu; hierin erhalten die Bilder eine schwarzblaue Färbung. Jedoch hatte diese Methode noch nicht die später übliche Gestalt, weil Le Gray ausserdem die im Chlorkalk-Goldbade getonten Bilder noch weiter in ein gemischtes Jod-Fixirnatronbad brachte [1]).

Peligot in Paris zeigte in der Sitzung der Pariser Photographischen Gesellschaft vom 18. Mai 1855 die Anwendung des Natriumgoldchlorids, welches nicht sauer reagire. Im Jahre 1860 befürwortete Fordos [2]) die Anwendung der Golddoppelsalze: Natriumgoldchlorid und Kaliumgoldchlorid anstatt des Chlorgoldes, welches stets sauer reagirt.

Das Kaliumgoldchlorid oder das entsprechende Natriumdoppelsalz konnte in verdünnter Lösung (1 : 1000) ohne weiteren Zusatz einer alkalisch reagirenden Substanz als Goldbad verwendet werden [3]), jedoch bemerkte Hardwich [4]) und viele Andere, dass man durch Zusatz von etwas Alkali u. s. w. die Farbe der Copien abändern könne. In der Folge wurden häufig diese Doppelsalze an Stelle des Chlorgoldes in den verschiedenen Goldbädern benutzt.

Schwefelcyanammonium als Fixirmittel wurde zuerst von Meynier im Jahre 1863 angegeben [5]). Es bürgerte sich zu diesem Zwecke nicht ein, jedoch erlangte das Tonbad mit Chlorgold und Schwefelcyanammonium für positive Bilder mehr Bedeutung, welches gleichfalls von Meynier zuerst im Jahre 1863 angewendet wurde [6]); dieses Bad wirkt wohl weniger günstig bei Albuminpapier, dagegen wurde es später insbesondere für Bilder auf Chlorsilbercollodion und Gelatine angewendet.

Die ersten Tonungsversuche mit Platinsalzen machte de Caranza in Constantinopel (1856), welcher Silberbilder vor dem Fixiren mit schwach salzsaurer Platinchloridlösung (1 : 2000) mit schwarzer Farbe tonte, während Poupat in Paris [7]) das Natriumplatinchlorid (1 : 1000) zu diesem Zwecke vorzog, weil es die Halbtöne der Bilder weniger angreift als saure Platinchloridlösung. Aber auch dieses Salz macht die Bilder kraftlos, weshalb die Platintonung erst praktische Erfolge zu verzeichnen hatte, als man das Platinchlorür, resp. das Kaliumplatinchlorür zu Tonungszwecken verwendete, was wohl zuerst von J. Reynold (1886) und dann von Lyonel Clark (1888) u. A. geschah, wie im Capitel über „Platintonung" näher ausgeführt werden wird.

---

1) Bull. de la Soc. franç. de Phot. Januarheft 1859. S. 13.
2) Bull. de la Soc. franç. de Phot. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 2, S. 153.
3) Liesegang, Phot. Archiv 1860. S. 80.
4) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 163 aus Brit. Journ. Bd. 8, S. 54.
5) Phot. Archiv 1863. S. 65. Bull. de la Soc. franç. de Phot. 1863. S. 13.
6) Phot. Archiv 1863. S. 208.
7) Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 44. La Lumière 1856. S. 35.

ZWEITES CAPITEL.

EINLEITUNG ZU DEN COPIRVERFAHREN AUF PAPIER.

Wird ein Bild, eine Zeichnung oder eine photographische Matrize auf ein lichtempfindliches Papier gelegt und dem Lichte ausgesetzt, so tritt an allen jenen Stellen, wo das Sonnenlicht durchdringen und auf das lichtempfindliche Präparat einwirken kann, eine Zersetzung ein. Diese Processe verlaufen je nach der Natur der angewendeten lichtempfindlichen Substanzen verschieden, und es entsteht entweder unmittelbar ein deutliches sichtbares Bild oder ein unsichtbares Lichtbild, welches durch Behandlung mit anderen chemischen Präparaten sichtbar gemacht wird (s. Bd. I, Abth. 1, S. 178 und Bd. II, S. 28). Die erstgenannten Bilder (Copien), welche man so lange dem Lichte aussetzte, bis sie vollkommen deutlich sichtbar sind, wollen wir directe Copien oder Copien ohne Hervorrufung nennen (z. B. Copien auf Albuminpapier, Cyanotypien u. s. w.). Diese photographischen Processe, bei welchen die Copien durch die Lichtwirkung unmittelbar die erforderliche „Schwärze" (Intensität der Färbung) erhalten, nennt man Auscopirprocesse. Wird lichtempfindliches, mit Silberverbindungen getränktes Papier nur kurze Zeit belichtet, so dass ein wenig oder gar nicht sichtbares Bild entsteht, welches (z. B. mit Gallussäure) als kräftiges Bild hervorgerufen wird, so nennt man solche Bilder „Copien mit Hervorrufung" oder „Hervorrufungscopien". Zu diesen Copirprocessen werden nicht nur Silberverbindungen, sondern auch andere Verbindungen (z. B. Eisen- und Cyanverbindungen, Platin u. s. w.) verwendet, und es erhalten diese Verfahrungsarten besondere Namen, welche entweder auf die zur Anwendung gelangten und für den Process charakteristischen Chemikalien (z. B. Platinotypie) oder auf die Farbe der Copien (z. B. Blaudruck, Cyanotypie) Bezug haben.

Wir wollen zunächst die Copirprocesse auf Papier mit Silberverbindungen (sogen. Silber-Copirprocess oder Silberdruck) erörtern.

Das Wesen des Silber-Copirprocesses ist einfach. Man überzieht ein Blatt Papier mit einem lichtempfindlichen Silbersalze (Chlorsilber, Silbercitrat u. s. w.) wobei man sich entweder eines Badeprocesses

bedient oder das lichtempfindliche Präparat in Form einer Gelatine- oder Collodionemulsion aufträgt. Hiermit kann man hinter einer Zeichnung eine negative Copie erhalten, d. h. die weissen Stellen werden in der Silbercopie schwarz erscheinen und umgekehrt. Deshalb werden solche Papiere nach dem Belichten unter einem Negative eine positive Copie geben; diese Copirprocesse sind von ausserordentlicher Wichtigkeit zur Herstellung von positiven Abzügen auf Papier nach den in der Camera aufgenommenen Negativen. Fixirt werden diese positiven Papierbilder dadurch, dass man sie in eine Lösung von Fixirnatron (Natriumthiosulfat) taucht, welches das unverändert gebliebene Silbersalz auflöst und, wie man gewöhnlich annimmt, metallisches Silber an den im Lichte geschwärzten Stellen zurücklässt.

Die sich hierbei vollziehenden chemischen Vorgänge lassen sich beim Chlorsilber, welches die Grundlage der lichtempfindlichen Silber-Copirpapiere in der Regel bildet, in folgender Weise darstellen: Das Silberchlorid ($Ag\,Cl$) färbt sich im Lichte violettschwarz, indem es Chlor verliert und in ein an Chlor ärmeres Subchlorid übergeht. Das Silbersubchlorid ist dunkel gefärbt, und man gibt ihm die hypothetische Formel $Ag_2\,Cl$, obschon bei den gewöhnlichen Copirprocessen wohl niemals so viel Chlor abgespalten wird, dass dieses Minimum an Chlor übrig bliebe (vergl. Bd. I, Abth. 1, S. 175). Carey Lea nimmt an[1]), dass im stark dunkel gefärbten Silbersubchlorid oder, wie er es nennt, „Silberphotochlorid" (a. a. O. S. 176) auf 20 Molekel Silberchlorid ($Ag\,Cl$) nicht mehr als ein Molekel Silbersubchlorid ($Ag_2\,Cl$) vorhanden ist, also auf 22 Atome Silber 21 Atome Chlor kommen. Ob man nun die Abspaltung von mehr oder weniger Chlor durch Lichtwirkung aus dem Chlorsilbermolekel annimmt, so beeinflusst das die weiteren Ausführungen über die chemischen Principien des Silber-Copirprocesses nicht. Durch die Gegenwart sogen. chemischer Sensibilisatoren, welche grosse chemische Verwandtschaft zu Chlor haben und deshalb die auf die Abspaltung von Chlor aus dem Chlorsilber hinzielende Arbeit des Lichtes befördern (Silbernitrat, Kaliumnitrit, Ammoniak) wird der Färbungsprocess im Lichte beschleunigt.

Die Sensibilisatoren im Auscopirprocess äussern zunächst ihre Wirkung dadurch, dass sie die Färbung der Silberverbindungen im Lichte beschleunigen, was man durch Copirversuche unter Scalenphotometern leicht nachweisen kann. Jedoch ist die Eigenschaft eines photographischen Papieres: rasch im Lichte eine erkennbare Färbung anzunehmen, keineswegs identisch mit der Eigenschaft: nach längerer Lichtwirkung eine intensive kräftige Schwärzung zu erhalten. Die Sensibilisatoren äussern

---

1) Phot. Corresp. 1887. S. 289.

ihre Wirkung in verschiedener Weise. So z. B. wird Chlorsilber im Lichte dunkel gefärbt, welcher Process durch Silbernitratlösung, selbst wenn sie stark verdünnt ist, beschleunigt wird, wobei nicht nur die Lichtempfindlichkeit erhöht, sondern auch die Kraft der Copien bei stärkerer Lichtwirkung gesteigert wird. Dabei bleibt aber der Reductionsprocess im Wesentlichen auf die Ueberführung des Silberchlorides in Silbersubchlorid beschränkt, ohne dass das Licht unter diesen Verhältnissen im Stande wäre, grössere Mengen des Silbersalzes zu metallischem Silber zu reduciren. Fügt man jedoch zum Chlorsilber ausser Silbernitrat noch Silberalbuminat oder organische, leicht oxydirbare Säuren (Citronensäure, Weinsäure u. s. w.), so erfolgt nach genügender Lichtwirkung ein weiterer Zerfall des Chlorsilbers, sowie des mit organischer Substanz gemischten Silbernitrates, wobei die Zersetzung bis zur Ausscheidung von metallischem Silber vorschreitet; hiermit ist grosse Kraft in den Bildstellen verbunden, welche auch nach dem Behandeln mit Fixirbädern weitaus besser gewahrt bleibt, als dies beim Silbersubchlorid der Fall ist, welches beim Fixiren an Intensität der Färbung sehr grosse Einbusse erleidet. Diese Substanzen vermindern häufig die Empfindlichkeit der Silberpapiere gegen schwache Lichtwirkung, erleiden aber bei stärkerer Lichtwirkung rasch eine durchgreifende Zersetzung und intensive Schwärzung (Färbung), und dadurch werden die Copien contrastreich und kräftig in den Schwärzen; man kann solche Substanzen, welche die Kraft der Schwärzen beim Auscopirprocess fördern, als „Krafterhöher“, zum Gegensatz von „Empfindlichkeitserhöher“ (Sensibilisator im engeren Sinne des Wortes) bezeichnen.

Substanzen, welche bedeutende „Krafterhöher“ im Auscopirprocess mit Silbersalzen sind, drücken meist die Lichtempfindlichkeit gegen schwache Lichteindrücke herab; z. B. ist Silbercitrat und Silbertartrat (citronensaures und weinsaures Silber) wesentlich weniger lichtempfindlich als Chlorsilber (Marktanner-Turneretscher, s. unten). Mischt man diese Salze mit Chlorsilber, so ist die Lichtempfindlichkeit des Gemisches merklich geringer, als jene des Chlorsilbers, die Copien werden aber in ersterem Falle kräftiger, brillanter, contrastreicher, weil die stärkere Lichtwirkung eine durchgreifendere Zersetzung der Silbersalzschicht herbeiführt.

Bei allen diesen Processen wird durch die Natur der Silbersalze auch die Färbung des Silbersalzpapieres beeinflusst. Reines Chlorsilber färbt sich im Lichte zuerst hellviolett, schieferblau und zum Schlusse bronzefarbig, während bei Gegenwart von Citronensäure, Silbercitrat, Tartrat u. s. w. die Färbung im Lichte röthlich bis braun wird (vergl. unten). Dabei werden die Silberoxydsalze der organischen Säuren im

Lichte zersetzt, und moderne Copirpapiere, welche neben Chlorsilber noch wesentliche Mengen von ersteren enthalten, verdanken ihre Färbung beim Copirprocesse grösstentheils der photographischen Zersetzung der Silberoxydsalze.

Das Auftreten von Bronze-Farbentönen (Bronziren fälschlich auch Solarisiren der Auscopirpapiere genannt) beim Copirprocess ist unerwünscht, weil die dunkelsten Schatten möglichst satt schwarz erscheinen sollen, nicht aber olivenbraun-bronzeartig (also mitunter lichter als die Mitteltöne). Das Auftreten der Bronzetöne hängt nicht mit der Empfindlichkeit der Papiere zusammen, sondern ist (wie E. Valenta zeigte[1]), lediglich von der Zusammensetzung der empfindlichen Schicht abhängig, wie man besonders bei Versuchen mit Celloïdinpapier beobachtet.

Feuchtigkeit befördert die Zersetzung der Silbersalze durch Lichtwirkung, und zwar nicht nur die Farbennuance (s. Bd. I, Abth. I, S. 174 und 402), sondern auch die Kraft der Copien. Deshalb erleiden auch gesilberte Papiere, welche an sehr trockener Luft oder im Exsiccator ausgetrocknet sind, eine geringere, weniger durchgreifende Zersetzung im Lichte und liefern kraftlose Copien; es genügt meistens, wenn das Papier aus der atmosphärischen Luft Feuchtigkeit aufzunehmen in der Lage ist, damit der Copirprocess glatt verläuft.

Die Nothwendigkeit der Anwesenheit einer, wenn auch nur geringen Menge von Feuchtigkeit beim Auscopirprocess erklärt sich daraus, dass das aus dem Chlorsilber zufolge der Lichtwirkung abgespaltene Chlor nur dann in rasche Reaction mit dem chlorabsorbirenden chemischen Sensibilisator treten kann, wenn Feuchtigkeit diese Wechselwirkung einleitet oder mindestens begünstigt.

Der Zersetzungsprocess von Chlorsilber bei Gegenwart von Silbernitrat (als Sensibilisator) verläuft nämlich nach dem Schema:

$$4\,Ag\,Cl + 2\,Ag\,NO_3 + H_2\,O$$
$$= 2\,Ag_2\,Cl + 2\,Ag\,Cl + 2\,H\,NO_3 + O,$$

wobei der Sauerstoff — falls organische, oxydationsfähige Substanzen zugegen sind, was bei Auscopirpapieren stets der Fall ist — für Oxydationsprocesse secundär in Reaction tritt.

Alle diese Reactionen beeinflussen den Charakter (die Farbe, Brillanz u. s. w.) der Copien im Auscopirprocess, und deshalb erfordert die Ausarbeitung künstlerisch wirksamer und an die verschiedenen Negative anpassungsfähiger Copirpapiere viele Mühe und Umsicht. Diese Arbeiten werden deshalb gegenwärtig meistens in Specialfabriken vorgenommen, und es kommen die photographischen Papiere und die hierfür

1) Eder's Jahrbuch f. Photographie f. 1896. S. 256.

passenden Arbeitsvorschriften gegenwärtig in der überwiegenden Anzahl von Fällen gebrauchsfertig auf den Markt.

Eintheilung der Auscopirpapiere in Badepapiere und Emulsionspapiere. — Einfluss des Bildträgers auf die Silbercopien.

Wie bereits oben (s. S. 11) erwähnt wurde, kann man Silber-Auscopirpapiere mittels zweier principiell verschiedener Methoden herstellen, nämlich:

1. Durch Tränken von Papier mit Chloriden (unter eventuellem Zusatz von Bromiden, Citraten und anderen Salzen), Trocknen und hinterheriges Sensibilisiren mittels Silbernitratbädern, wobei erst die lichtempfindliche Schicht sich bildet. Derartige Papiere kann man als „Silber-Badepapiere“ bezeichnen (Salzpapier, Arrowroot- oder Harzpapier, Albuminpapier);

2. durch Mischen von Chlorsalzen (unter eventuellem Zusatz anderer Salze oder Säuren) mit Silbernitrat bei Gegenwart einer verdickenden (colloïdalen), als Bindemittel dienenden Substanz, wobei sich eine Chlorsilber-Emulsion bildet, welche in fertig gemischtem Zustande auf Papier aufgetragen wird, so dass unmittelbar ein gebrauchsfertiges sensibles Papier resultirt (Celloïdin-, Aristopapiere u. s. w.).

Hierbei ist die verdickende, als Bindemittel dienende Substanz von principieller Bedeutung für das Copirverfahren. Man benutzt

a) Collodion als Bindemittel und Bildträger, welches an und für sich gegen Silberverbindungen sich indifferent verhält und gute Bildschichten liefert. Derartige Papiere führen den Namen „Chlorsilbercollodion-Auscopirpapiere“ oder „Celloïdinpapiere“. Sie werden in der Regel durch Mischen von Chloriden mit überschüssigem Silbernitrat unter Zusatz von Citronensäure hergestellt.

b) Gelatine als Bindemittel liefert sogen. „Chlorsilbergelatine-Auscopirpapiere“ oder „Aristopapiere“. Da die Gelatine auf Silbernitrat allmählich zersetzend einwirkt und Ueberschuss des letzteren im Gelatine-Auscopirprocess sich ungünstig verhält, so fügt man der Mischung von Chloriden und Silbercitrat noch Citrate oder Tartrate bei, welche Silbercitrat oder Tartrat bilden und dann bei Ueberschuss von Citronensäure gut copirende haltbare Papiere liefern.

Wird die Gelatine mit etwas Formalin gehärtet, so nennt man solche Papiere (nach Schering) „Gelatoïdpapiere“.

c) Pflanzeneiweiss-Substanzen liefern in geeigneter Darstellung schwefelfreie Producte (Nucleoproteïde), welche in Alkohol löslich sind und die Darstellung von Chlorsilber-Emulsionen, ganz nach Art der Collodion-Emulsionen, gestatten, indem diese Proteïde den Vorzug haben, gegen Silbernitrat indifferent zu sein. Diese in neuester Zeit (1897) erfundenen Emulsions-Auscopierpapiere führen die Namen „Phosphalbinpapier oder „Protalbinpapier“. Sie sind rein weiss, während das getrocknete Albumin in stärkeren Schichten gelblich ist.

d) Albumin, Stärke u. s. w. hat sich nach bisherigen Versuchen nicht zur Herstellung von Emulsionspapieren verwendbar machen lassen. Zusätze davon, z. B. von Stärke zur Gelatine-Emulsion, um sie für Mattpapierdarstellung geeigneter zu machen, sind ab und zu in Verwendung.

DRITTES CAPITEL.

ENTSTEHUNG PHOTOGRAPHISCHER SILBERDRUCKE MITTELS VERSCHIEDENER SILBERSALZE. — ZUSAMMENSETZUNG DER SILBERCOPIEN.

I. Silbernitrat auf Papier.

Silbernitrat für sich allein auf reinem Papier färbt sich im Lichte dunkel, aber nicht so rasch, als wenn Chlorsilber, Bromsilber, Silbercitrat (= citronensaures Silber) oder Phosphat u. s. w. zugegen ist. Es spaltet sich nach der Gleichung

$$2 Ag NO_3 + H_2 O = 2 Ag + 2 HNO_3 + O.$$

Es wird also Salpetersäure frei und Sauerstoff zur Oxydation der organischen Substanz des Papieres oder beigemengter organischer Substanzen verbraucht. — Ein Lichtbild auf reinem Silbernitratpapier lässt sich durch blosses Waschen mit destillirtem Wasser nicht völlig, sondern nur bis zu einem gewissen Grade fixiren; die Silbersalzmenge, welche zurückkleibt, ist allerdings sehr gering, und deshalb dunkelt auch das Bild sehr wenig nach (Davanne und Girard, Bull. Soc. franç. Bd. 5, S. 340).

Bei Gegenwart von freier Salpetersäure erfolgt die Schwärzung des Silbernitratpapieres langsamer. Ammoniakdämpfe oder Anwendung ammoniakalischer Silbersalze beschleunigen aber die Schwärzung.

Silbernitrat, gemischt mit Gelatine, Eiweiss, wird im Lichte purpurbraun und hinterlässt, nach dem Behandeln mit Fixirnatron, dunkelgefärbtes metallisches Silber, welches hartnäckig organische Substanz zurückhält und dadurch in seiner Farbe beeinflusst wird.

II. Chlorsilberpapier. — Albuminpapier.

Tränkt man Papier mit einem löslichen Chlorid, z. B. Chlornatrium, dann mit Silbernitrat, so entsteht nach der Gleichung

$$Na Cl + Ag NO_3 = Ag Cl + Na NO_3.$$

Chlorsilber und Natriumnitrat.

Wäscht man derartiges Papier gut aus, so bleibt reines Chlorsilber am Papier zurück. Dasselbe färbt sich im Lichte wohl auch rasch, aber die Zersetzung schreitet nicht vor, die Färbung wird nicht intensiv und verschwindet grösstenteils im Fixirbade. Es entsteht Silbersubchlorid, welches nur langsam durchgreifend zersetzt wird. Wenn man überschüssiges Silbernitrat dem Chlorsilber beimengt und dem Lichte aussetzt, so steigt die Empfindlichkeit ein wenig, jedoch wird die Intensität der Schwärzung bei stärkerer Lichtwirkung sehr bedeutend erhöht. Silbercitrat, Tartrat[1]) und viele andere organische Silbersalze vermindern die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers, wirken aber als „Krafterhöher“ und bewirken grössere Intensität der Schwärzen der

1) Silbertartrat = weinsaures Silber.

Copien. Ueberdies zersetzen sich die beigemengten Silberoxydsalze ihrerseits selbst durch Lichtwirkung und steigern dadurch die Schwärzung (Bräunung) der Papiere.

Bei Gegenwart von Salpetersäure erfolgt die Reduktion der Silberverbindungen langsamer, und so mag es sich erklären, dass gesilberte Papiere, welche mit Ammoniak geräuchert sind, sich rascher und kräftiger im Lichte schwärzen. In der That verwendet man das Räuchern mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak beim Copirprocess. Es wirkt das Ammoniak nicht nur neutralisirend für Säuren, sondern auch als Sensibilisator (Absorptionsmittel für Chlor) und ersetzt einen Ueberschuss an Silbernitrat.

Sobald in den lichtempfindlichen Papierarten ausser Chlorsilber und Silbernitrat noch organische Substanzen (Eiweiss, Gelatine, Stärke u. s. w.) vorhanden sind, so kommt zu der Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers auch noch die selbständige (jedoch geringere) Lichtempfindlichkeit des Silberalbuminates oder des Gemisches von Silbernitrat mit Leim oder anderen organischen Substanzen hinzu. Diese Gemische geben an und für sich schon kräftige Lichtbilder von variablem Farbenton, welche jedoch keine so hübschen Copien geben, als wenn ausserdem Chlorsilber zugegen ist. (Ueber Einfluss der Leimung s. Capitel IX).

Die Natur des Chlorides, d. h. das Metall, an welches das Chlor gebunden ist, hat keinen merklichen Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit des damit gesalzenen und durch Baden mit Silbernitratlösung sensibilisirten Papieres. Dies gilt für die gebräuchlichen Chloride, z B. Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium u. s. w. [M. Dougall[1]), Wright[2])].

Jedoch haben die verschiedenen Chloride einen Einfluss auf den Farbenton, welchen das damit hergestellte Bade-Chlorsilberpapier im Lichte annimmt. Nach Davanne und Girard[3]) ist der sauere oder alkalische Zustand des Chlorides insofern von Einfluss, als er immer einen mehr rothen Farbenton der Copie erzeugt, als der neutrale Zustand.

Diese Färbungen sind ziemlich deutlich unmittelbar nach dem Belichten sichtbar, ändern sich aber im Fixirnatron sehr, jedoch bleibt in der Regel ein Einfluss auf das fertige Bild kaum, jedenfalls nur schwach, kenntlich. So wird Chlorsilberpapier, welches mit Chlornatrium hergestellt und dann mit Silbernitrat sensibilisirt ist, mehr schwärzliche und Chlorbaryum violette Töne geben [Beckingham[4])].

	Unter			
	blauem Glas	grünem Glas	gelbem Glas	rothem Glas
Salmiak	olivenbraun	blassbraun	braun	dunkelorange
Chlorkalium	hellpurpur	himmelblau	hellviolett	roth
Chlornatrium	purpur	blau	violett	rothbraun
Chlorbaryum	purpur	lila	rothbraun	blassrosa
Chlorcalcium	reichviolett	blassblau	blau	röthlich
Chlormangan	reichbraun	röthlich	blassrosa	gelb
Eisenchlorür	roth	farblos	blassroth	bleifarbig
Eisenchlorid	blau	gelblich	strohfarben	gelbgrün

1) Jahresber. f. Chemie 1865. S. 96.
2) Jahresber. f Chemie 1866. S. 81.
3) Compt. rend. Bd. 58, S. 634. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 127, S. 174 u. 306.
4) Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1857. S. 44.

Die ersten genauen Angaben über das Verhalten des aus verschiedenen Chloriden dargestellten Chlorsilbers machte Hunt[1]). Die verschiedenen Färbungen, welche das Chlorsilberpapier unter farbigen Gläsern annimmt, zeigt die vorhergehende Tabelle.

Drummond[2]) erzeugte verschiedene Töne bei Photographien auf Malerleinwand, je nach der Natur des Chlorides, womit er es salzte: Mit Chlorammonium (2 Proc.) wird der Ton bläulich, mit Chlorcalcium röthlich, mit Chlorbaryum bräunlich. (Als Silberbad diente: 6 Thl. Silbernitrat, 48 Thl. Wasser, 0,1 Thl. Citronensäure.)

Bei den Emulsions-Copirpapieren aber, welche mittels Collodion oder Gelatine hergestellt werden (Celloïdin- oder Aristopapier) ist der Einfluss der Chloride auf die Gradation, Empfindlichkeit, Kraft und Farbe der Copien von wesentlichem Einfluss, und zwar in ganz verschiedenem Sinne, je nachdem man sich des Collodions oder der Gelatine als Bindemittel bedient (s. unten).

Ebenso ist der Einfluss der Gegenwart organischer Säuren oder organischer Silbersalze auf das photographische Verhalten der Chlorsilberpapiere bedeutend (s. unten).

Albumin (thierisches Eiweiss). Wird ein mit Albumin überzogenes Papier mit einer starken Silbernitratlösung behandelt, so wird die Albuminschicht unter Bildung von Silberalbuminat unlöslich. Dieses Papier, welches anhaftendes Silbernitrat enthält, ist weniger empfindlich als Chlorsilberpapier mit Silberüberschuss (Sutton, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. V, S. 47; Marktanner, s. unten), gibt aber kräftigere Copien.

Man pflegt dem Eiweiss etwas Kochsalz oder ein anderes Chlorsalz zuzusetzen, wonach in dem Papier ausser dem Silberalbuminat und Silbernitrat noch Chlorsilber vorhanden ist, was auf die Entstehung des positiven Bildes günstig wirkt. (Ueber die Quantität des zugesetzten Chlorides u. s. w. vergl. Capitel: Albuminpapier.)

Jedoch ist dieser Zusatz eines Chlorides zum Eiweiss nicht unerlässlich nothwendig, sondern man erhält auch mit blossem Eiweiss (ohne Salzung) und einem gewöhnlichen Silberbade gute Copien, wie zuerst Schultner[3]) im Jahre 1865 und dann Schnauss[4]) (1866) zeigten. Dies findet seine Erklärung darin, dass einerseits im Eieralbumin stets ein gewisser Gehalt an Chlorsalzen vorhanden ist und andererseits, dass das Silberalbuminat an und für sich lichtempfindlich ist.

Wird gesilbertes Albuminpapier gewaschen, so wird es unempfindlicher und erlangt im Lichte keine so intensive Schwärzung; deshalb gibt solches Papier keine guten Copien. Räuchert man es jedoch mit Ammoniak, so steigt die Empfindlichkeit wieder, und die Copien werden sehr kräftig. Auch Behandeln dieser Papiere mit salpetrigsaurem Kali (Kaliumnitrit) wirkt förderlich (s. unten), indem es als Sensibilisator wirkt. Darauf beruht die Herstellung haltbarer empfindlicher Papiere

Wird gesilbertes Albuminpapier dem Lichte ausgesetzt, so färbt es sich im Lichte röthlichbraun und geht durch verschiedene Schattirungen in Braun und Schwarzviolett über und nimmt schliesslich ein goldbronzenes Aussehen an (vorausgesetzt, dass genug überschüssiges Silbernitrat zugegen war). Nach dem Waschen mit Wasser wird die Färbung mehr röthlich, und die Kraft des Bildes geht zurück.

III. Einfluss verschiedener Silbersalze auf den Copirprocess.

Zum Silber-Copirprocess auf Papier werden hauptsächlich Chlorsalze und das Silbernitrat benutzt; andere Silbersalze werden selten verwendet.

---

1) Nach Gmelin, Handbuch d. Chemie. 5. Aufl. Bd. 1, S. 163.
2) Phot. Archiv 1867. S. 346.
3) Phot. Corresp. 1865. S. 109.
4) Phot. Archiv. 1866. S. 45.

1. Das Silbernitrat ($AgNO_3$) zu den verschiedenen Silberbädern für Salz-, Albuminpapier oder andere Silberpräparate beim positiven Silberdruck wird am besten in reinem krystallisirten Zustande oder auch in Stangen gegossen benutzt. Das Salz soll rein sein und keine anhaftende Salpetersäure enthalten; ein stärkerer Säuregehalt bewirkt langsameres Copiren, und die Bilder vergolden sich schlecht im Goldbade. Dagegen machen freie organische Säuren (Citronensäure, Weinsäure) die Silbercopien haltbarer, ohne im Allgemeinen ihre Eigenschaften wesentlich zu schädigen, wovon man bei der Herstellung sogen. Dauerpapiere Gebrauch macht.

Mässig concentrirte Silbernitratlösung lässt sich mit mässigen Mengen von Citronensäure mischen, ohne dass eine Wechselwirkung eintritt; z. B. kann man 10- bis 15procentige Silbernitratlösung mit 5 bis 6 Proc. Citronensäure versetzen, ohne dass Silbercitrat entsteht; bei grösserer Concentration trübt sich die Lösung unter Ausscheidung eines weissen Niederschlages von schwer löslichem Silbercitrat, wobei in diesem Falle natürlich Salpetersäure frei wird [1]). Weinsäure bewirkt schon in kleinerer Menge (2 Proc.) die Trübung der Silberlösung unter Bildung von Tartrat (Hübl). Die Anwesenheit dieser Säuren bewirkt die Entstehung röthlicher bis rothbrauner Färbungen der Salzpapiercopien.

2. Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak wird erhalten, wenn man zu einer Silbernitratlösung so lange Ammoniak hinzufügt, bis der anfangs entstehende braune Niederschlag sich wieder auflöst.

Reine ammoniakalische Silbernitratlösung macht das Papier empfindlicher als reines Silbernitrat und gibt intensivere Copien; das erstere färbt sich bald am Lichte schiefergrau. Diese Eigenschaft wurde bereits oben (S. 16) erwähnt. Das ammoniakalische Silberpapier hält sich nicht lange, sondern färbt sich bald auch im Dunklen. Auch Salzpapier, welches auf einem ammoniakalischen Silberbade sensibilisirt ist, besitzt erhöhte Empfindlichkeit und gibt Copien von hübscher Färbung (nämlich sammetartig und weniger röthlich, wie man es auf nicht albuminirtem Papier schwer erreichen kann; Hardwich).

Einige Mängel verhindern aber die Einführung dieses Salzes im Badeverfahren. Das in der Lösung enthaltene Ammoniak löst Chlorsilber mehr oder weniger auf und greift die lichtempfindliche Schicht an, indem sie weisse und durchsichtige Flecken darin erzeugt. Ferner macht ein ammoniakalisches Silberbad das Albumin nicht unlöslich (Hardwich); deshalb verliert Albuminpapier, wenn man es darauf schwimmen lässt, seine glänzende Oberfläche und wird matt. Die ins Silberbad übergehenden organischen Substanzen färben es deshalb bald dunkel.

Gesalzenes und mit Gelatine überzogenes Papier ist noch am meisten geeignet zur Benutzung mit einem ammoniakalischen Silberbade. Hardwich löst zu diesem Zwecke 4 Thl. Chlorammonium, 2 Thl. Gelatine in 960 Thl. Wasser, taucht darin Papier unter, trocknet und bestreicht dieses Papier mit einer Lösung von 1 Thl. Silbernitrat in 8 Thl. Wasser, welche mit Ammoniak bis zur Auflösung des Niederschlages versetzt wurde. Hardwich gibt noch eine andere Methode an, um eine Silberlösung mit wenig überschüssigem Ammoniak herzustellen. Er vermischt die Silberlösung in der angegebenen Weise mit Ammoniak, bis der anfängliche Niederschlag sich klar löst, theilt sie dann in zwei Hälften, versetzt die eine Hälfte so lange tropfenweise mit Salpetersäure, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt und mischt

---

1) Als Reagens dient Methylviolett, welches durch organische Säuren nur bläulich, mit Mineralsäuren aber grün wird.

dann die andere Hälfte hinzu. Die Mischung bleibt ganz klar; sie enthält nur die Hälfte des ursprünglichen freien Ammoniaks und greift deshalb die Chlorsilberschicht weniger an [Hardwich[1])]. Die mit ammoniakalischen Silberlösungen präparirten Papiere zersetzen sich im Finstern rasch. Gegenwärtig stehen dieselben nicht im Gebrauche, sondern man zieht das Räuchern der auf neutralen oder sauren Bädern sensibilisirten Papiere mit Ammoniak unmittelbar vor dem Copiren oder während des Copirens vor.

3. Schwefelsaures Silber (Silbersulfat, Ag_2SO_4) ist in Wasser zu wenig löslich, um als Silberbad verwendet zu werden; deshalb ist auch der Zusatz von schwefelsauren Salzen (Alaun u. s. w.) zum Silberbade nur in kleiner Menge möglich, da sich sonst ein Niederschlag ausscheidet. Tränkt man Papier mit einer Lösung von Silbersulfat in Ammoniak, so gibt dasselbe bei kurzer Belichtung recht schöne zarte Copien von eigenthümlichem Ton. Aus Albuminpapier wird von dieser Lösung das Albumin gelöst [Schnauss[2])].

4. Chlorsaures Silberoxyd (Silberchlorat, $AgClO_3$) in wässeriger Lösung auf Papier aufgetragen, ist lichtempfindlich und schwärzt sich ungefähr so rasch wie Silbernitratpapier. Beim Vermischen von chlorsaurem Kali mit Silbernitrat entsteht kein Silberchlorat, sondern beide Salze bleiben unverändert nebeneinander bestehen [Wolfram[3])]. — Papier mit chlorsaurem Kali und Silbernitrat getränkt, gibt ein zum Copiren taugliches Papier; das Bild ist blau bis violett, mitunter auch bräunlich (Cooper, Snelling's Dictionary 1854. S. 40).

5. Ueberchlorsaures Silberoxyd (Silberperchlorat). Wird Papier mit einer wässerigen Lösung dieses Salzes imprägnirt, so färbt es sich im Lichte dunkel; ungefähr ebenso rasch wie Silbernitratpapier (Wolfram, Photogr. Mittheil. 1879. Bd. XVI, S. 34).

6. Phosphorsaures Silberoxyd (Silberphosphat) schwärzt sich im Lichte in solchem Grade, dass man damit Papierphotographien erzeugen kann (s. S. 3).

Fyfe benutzte es 1839 zu diesem Zwecke. Er tränkte Papier mit phosphorsaurem Natron, Silbernitrat und schliesslich nochmals mit phosphorsaurem Natron. Auch trug er auf Malerleinwand einen Brei von im Finstern getrocknetem Silberphosphat mit Terpentinöl und Canadabalsam auf, um Oelgemälden ähnliche Bilder zu erhalten. Er fixirte mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak (1:6). Diese so fixirten Bilder dunkeln zwar etwas weniger, was übrigens nach Fyfe ihre Schönheit nicht beeinträchtigen soll.

Eine Lösung von Silberphosphat in Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf Papier aufgestrichen, bräunt sich im Lichte nach Fyfe rasch. Um die Zeichnung zu fixiren, soll blosses Auswaschen mit Wasser genügen (Dingler, Polytechn. Journ. 1874. S. 55; Edinb. new philos. Journ. 1839. S 199).

M. Lyte tauchte Papier in phosphorsaure Natronlösung (1:25), sensibilisirte in Silbernitrat (1:5) und belichtete unter einem Negativ. Das Bild lässt sich in verdünnter Salpetersäure (1:30) fixiren.

---

1) Hardwich, Manuel d. phot. Chemie 1863. S. 386.

2) Phot. Archiv 1865. S. 157.

3) Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 33. Aeltere Angabe Spiller's s. Yearbook of Phot. 1874. S. 45.

Er wendete dieses Copirverfahren auch auf Eiweisspapier an (Journ. phot. Soc. Bd. 3, S. 50. Lumière. 1856. S. 76. Kreutzer, Jahresber. 1856. S. 27).

Nach Conduchée sollen derartige Bilder immer einen Schleier oder ein Grau in den Schatten bekommen (Lumière. 1856, S. 141. Kreutzer, Jahresber. 1856, S. 28).

Später salzte M. Lyte das Papier mit einem Gemenge von phosphorsaurem Natron, weinsaurem Natron, Seignettesalz, Milchzucker und Leim. Bei diesem Verfahren wurden keine unlöslichen Silberniederschläge (wie Chlor-, Jod-, Bromsilber) im Papiere erzeugt (London Soc. Bd. 3, S. 253. Bull. franç. 1857, S. 195. Kreutzer, Jahresber. 1857, S. 58).

Setzt man phosphorsaures Natron dem Silberbade zu, so soll das Papier bedeutend empfindlicher werden; die Copien werden zugleich weicher und zarter in den Mitteltönen [Wilde[1]].

(Ueber Silberphosphat vergl. auch Bd. I, S. 53, 66 und 179).

Wood empfiehlt zur Erzeugung von Chlorsilber-Auscopiremulsion an Stelle von freiem Silbernitrat das Nitrit (salpetrigsaures Silber) zu nehmen, um haltbarere Emulsion ohne Säurezusatz zu erzielen (Phot. Wochenbl. 1893. S. 339. Phot. Corresp. Septbr. 1893.)

7. Kohlensaures Silber auf Papier mit überschüssigem Natriumcarbonat präparirt, färbt sich am Lichte grau (Martin, Handb. d. Photogr. 1851, S. 174).

(Ueber kohlensaures Silber vergl. auch Bd. I, S. 27 und Bd. II, S. 32).

Sogenanntes „kohlensaures Silberpapier“ (Papier au carbonate d'argent) wurde in Frankreich 1869 von Schaeffner und Mohr in den Handel gebracht. Es liefert jedoch nur bei Gegenwart von Ammoniak gute Drucke und muss daher mit Ammoniakdämpfen geräuchert werden[2]. Nach den Analysen von Schnauss[3]) enthielt jedoch dieses Papier kein kohlensaures Silber, sondern war gesilbertes und gewaschenes Albuminpapier.

8. Chromsaures, molybdänsaures und arsenigsaures Silber. Chromsaures Silber sowie molybdänsaures Silber verändern am Lichte die Farbe. Ersteres wird braun, später bronzig und irisirend, wie ein lange dem Lichte ausgesetzt gewesenes Silberpapier (Blow, Mitth. 1874. Bd. 2, S. 106 aus News). — Vermischt man die Salzung von Chlorsilberpapieren oder von Emulsionspapieren (Celloïdin- oder Aristopapier) mit Kaliumchromat, so entsteht röthliches Silberchromat, welches die Empfindlichkeit der Papiere vermindert, aber härtere contrastreichere Copien liefert. Diese Beobachtung wird bei der Fabrikation der Copirpapiere verwerthet (s. unten). Arsenigsaures Silber verändert im Lichte die gelbe Farbe in eine grünliche oder braune (Filhol). Wird Papier mit „liquor arsenicalis“ (d. i. einer Lösung von arseniger Säure in Pottasche) und dann mit Silbernitrat getränkt, so wird es im Licht ziemlich rasch schwarz (Hunt).

9. Ferridcyansilber auf Papier, durch aufeinander folgendes Behandeln des Papieres mit rothem Blutlaugensalz und Silbernitrat, gibt nach Hunt im Lichte Copien mit grünen Schatten und gelben Lichtern. Wäscht man es mit etwas Eisenvitriol, so werden die Schatten blau (Martin, Handb. d. Phot. 1852. 122). — Ferridcyan-

---

1) Wilde nahm 5 Thl. Silbernitrat, 5 Thl. Natronsalpeter, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Thl. phosphorsaures Natron und 100 Thl. Wasser (Phot. Mitth. Bd. 4, S. 113). — Ein etwaiger Niederschlag kann durch Zusatz von Salpetersäure gelöst werden.

2) Phot. Mitth. Bd. 5, S. 320.

3) Phot. Archiv 1870. S. 17.

salze bewirken (ähnlich wie Silberchromat) das Entstehen contrastreicherer Copien im Chlorocitratpapiere u. s. w.

10. Citronensaures Silberoxyd (Silbercitrat), durch Fällung eines citronensauren Salzes mit Silbernitrat.

Damit zubereitetes Papier ist nicht besonders empfindlich; es wird am Lichte ziegelroth, durch Beimengung von Chlorid geht die Farbe in Purpur über. Günstiger wirkt Chlorsilber neben Silbercitrat (s. S. 15).

Durch Anwendung eines mit citronensaurem Silber imprägnirten Gelatinepapiers (Baden von Gelatinepapier mit ungefähr gleichem Gehalt an Natriumcitrat und Chlorammonium in Silbernitratlösung) erhielt Hardwich hübsche braune bis purpurfarbige Copien, welche beim Fixiren ziegelroth werden.

Abney gab 1882 einen neuen Copirprocess mit Chlorsilber neben citronensaurem Silberoxyd und Gelatine an (s. unten). Solches Papier druckt doppelt so schnell als Albuminpapier. Das brillante Bild sieht bei reflectirtem Licht violett, bei durchscheinendem reich chokoladenbraun aus; fixirt hat es einen sehr schönen Ton von gebrannter Terrasienna Alle Goldbäder sind brauchbar; Borax gibt Purpur-, das Rhodanbad mehr schwarze Töne. Sollte bei der Bereitung die Emulsion körnig werden, so hilft ein 10 Minuten langes Kochen, welches auch die Empfindlichkeit steigert[1]).

(Ueber die Wirkung des Sonnenspectrums auf solches Papier s. Cap. V).

Angeregt durch Abney's Versuche schlug Cotesworth vor, das Albuminpapier nicht nur mit einem Alkalichlorid, sondern auch mit einem citronensauren Salz zu salzen, so dass sich beim Silbern Chlorsilber neben citronensaurem Silberoxyd bildet, dann zu waschen[2]). Aehnlich verhalten sich weinsaure Salze.

Citronensäure und Citrate spielen bei der Herstellung von Celloïdin- und Aristopapier eine grosse Rolle (s. unten).

11. Weinsaures Silber (Silbertartrat). Tränkt man Papier zuerst mit Weinsteinsäure oder besser mit einer Lösung eines weinsteinsauren Salzes und nachher mit Silbernitrat, so verändert sich derartiges Papier am Lichte anfangs nur schwach rothbraun (s. S. 15), später aber sehr stark und nimmt eine viel schwärzere Farbe an als irgend ein anderes Silbersalz, weshalb es sich sehr gut zu positiven Bildern eignet; für negative in der Camera zu erzeugende Bilder eignet es sich aber wegen der grossen Unempfindlichkeit nicht (Hunt).

Die Empfindlichkeit wird durch einen Zusatz von Jodkalium oder Ferrocyankalium erhöht [Hunt[3]), Halleur[4])].

Auf Papier, welches mit weinsaurem Ammon und Chlor- und Bromsalzen präparirt und dann gesilbert ist, entstehen dunkelpurpurbraune bis purpurschwarze Copien (Burnett, Phot. Not. 1857. S. 160. Kreutzer, Jahresber. 1857. S. 68). Silbertartrat und Weinsäure sind neben Chlorsilber und Citraten sehr wichtig für die Herstellung von Celloïdin- und Aristopapieren.

12. Oxalsaures Silber (Silberoxalat) hat bei Gegenwart von Chlorsilber im positiven Copirprocess eine ähnliche Wirkung wie citronensaures Silber. Das mit oxalsaurem und Chlorsilber bereitete Papier zeigt eine blauviolette Farbe, welche der des gewöhnlichen Silbersubchlorides gleicht [Hardwich[5])].

---

1) Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 305. Phot. Wochenbl. 1882. S. 205.
2) Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 300. Phot. Wochenbl 1882. S. 200.
3) Hunt, Researches on light 1844. S. 109.
4) Halleur, Kunst der Phot. 1853. S. 75.
5) Hardwich, Manual d. phot. Chemie 1864. S. 195.

Tränkt man Papier mit oxalsaurem Silber (nämlich mit Oxalaten, dann mit Silbernitrat) oder mit oxalsaurem Silberammonium, so erhält man weiche Bilder von hinreichender Kraft mit unversehrter Weisse [Schultner[1])].

13. Essigsaures Silber (Silberacetat) als Silberbad verhält sich nicht wesentlich anders im positiven Copirprocess als salpetersaures Silber. Nach Hardwich sollen die Schatten sich etwas stärker bronziren.

Man hat auch versucht, essigsaures Silber in gelatinirtem Papier zum Copiren zu verwenden, indem man das Papier mit einer Auflösung von Gelatine und essigsaurem Natron in Wasser präparirt. Das Sensibilisiren geschieht in einem Bade von Silbernitrat, welches mit essigsaurem Silber gesättigt ist. Zum Fixiren wird das Bild nur in warmes Wasser getaucht (Phot. Monatsbl. 1862. Bd. I, S. 25 aus Phot. News). Diese Papiere, sowie Acetate im Auscopir-Emulsionsprocess haben sich nicht bewährt.

14. Benzoësaures Silber frisch gefällt, in heissem Wasser gelöst und auf Papier gebracht, macht es mässig empfindlich; es wird anfangs grau, dann hübsch braun (Hunt).

15. Korksaures Silber. Kochsalzpapier, welches mit einer ammoniakalischen korksäurehaltigen Silbernitratlösung sensibilisirt war, wurde von Horsley als Copirpapier benutzt (Chemical Gazette 1845. Nr. 62. Dingler, Polyt. Journ. Bd. XCVII, S. 313).

16. Verschiedene organische Säuren. Versetzt man die Salzung für Arrowroot-Papier mit Citronensäure, so wird der Ton der Mitteltinten rosig, und die Weissen bleiben klar. Bernstein- und Weinsäure ist nicht zu empfehlen, weil sie das Papier im Goldbade leicht gelb färbt [Liesegang[2])]. Bernsteinsäure fügte jedoch Weingartshofer nebst Milchzucker und Kochsalz zu der Flüssigkeit, welche zum Salzen des Positivpapieres diente[3]).

17. Uransalze bewirken (ähnlich wie Silberchromate), selbst wenn sie in kleinen Mengen den Chlorsilberschichten beigefügt werden, Herabsetzen der Empfindlichkeit und das Entstehen contrastreicherer Copien; besonders wirksam ist dieser Zusatz bei Celloïdinpapier (s. dieses).

IV. Bromsilberpapier.

Bereits Herschel (1840) und Becquerel (1841) hatten die grössere Empfindlichkeit des Bromsilbers gegenüber dem Chlorsilber gefunden. Dies bemerkt man auch bei dem mit Bromkalium u. s. w. gesalzenen Eiweisspapier. Wird dieses gesilbert und dann (ohne das anhängende Silbernitrat abzuwaschen) nach dem Trocknen mit Ammoniak geräuchert, so ist es ausserordentlich empfindlich. Es färbt sich fast momentan am Tageslichte, und unter einem Negativ copirt es zwei- bis dreimal rascher als geräuchertes Chlorsilberpapier. Diese grössere Empfindlichkeit des Bromsilberpapieres tritt besonders bei gedämpftem Licht hervor; ja selbst bei Petroleum- oder Gaslicht zeigt dasselbe noch deutliche Eindrücke, wenn das gewöhnliche Chlorsilberpapier kaum Spuren davon erkennen lässt. Die Ammoniakräucherung ist bei Bromsilberpapier sehr nützlich.

Das Bromsilberpapier tont im alkalischen Goldbad gut und nimmt vorzugsweise Purpurtöne an. Indes erlangt es nicht ganz die intensive Färbung wie das Chlorsilber, deshalb empfahl Schultz-Sellack für die Praxis eine Mischung von Chlor-

1) Phot. Corresp. 1865. S. 110.
2) Phot. Archiv 1860. S. 84.
3) Kreutzer, Jahresber. f. Phot 1886. S. 42.

und Bromsalz (2 bis 3 Thl. Chlornatrium und 1 Thl. Bromnatrium) (Phot. Mitth. 1875. Bd. 11, S. 267). Diese Angaben wurden von Schimann, der mit Chlor- und Bromammonium arbeitete und das Albumin mit $2^1/_2$ Proc. Salzen versetzte, bestätigt (Phot. Mitth. 1875. Bd. 11, S. 291).

Trotz der grösseren Empfindlichkeit fanden die bromsilberhaltigen Albuminpapiere keinen Eingang in die Praxis, weil die Copien nicht die Brillanz der gewöhnlichen gesalzenen Albuminbilder besitzen.

J. Gaedicke in Berlin wollte diesem Uebelstande dadurch abhelfen, dass er dem Albumin nebst Chlor- und Bromsalzen auch ein „neutrales Salz einer anorganischen oder organischen Säure“, z. B. Citronensäure zufügte, um haltbare und schnell copirende Papiere zu erhalten (Deutsches Patent vom 8. Januar 1896, Nr. 91038), jedoch fanden auch diese Arten der Chlorbromsalzung keine ausgebreitete Verwendung.

Wade (Eder's Jahrb. f. Phot. 1896. S. 510) empfahl Papier mittels eines Gemisches von Chlornatrium und Bromkalium nebst Kaliumbichromat zu salzen, dann auf einem Silberbade zu sensibilisiren. In der That copirt solches Papier etwas contrastreicher als reines Salz- oder Chlorbrompapier, ist beiläufig halb so empfindlich als ohne Chromat und gibt mehr bläuliche Töne als analoges Chlorsilberpapier.

Ueber die Verwendung von Bromsilber-Emulsion (Gelatine-Emulsion, Collodion-Emulsion) zu verschiedenen photographischen Processen, wurde bereits in den früheren Bänden dieses Werkes berichtet.

V. Jodsilber im Copirprocess.

Jodsilber findet im directen Copirprocess (ohne Hervorrufung) keine Anwendung indem es sich nicht genügend intensiv schwärzt, um kräftige Copien zu geben. Es nimmt wohl bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat im Lichte rasch eine Färbung an, welche aber nach dem Fixiren sehr stark zurückgeht. Ein Jodsilbergehalt des Chlorsilber- oder Albuminpapieres ist ungünstig, indem solche Copien sich nur sehr schlecht im Goldbade tonen lassen. Aus demselben Grunde ist Jodsilber im Positiv-Silberbade schädlich, und daher eignen sich alte Negativbäder sehr schlecht zum Silbern von Albuminpapier.

VI. Allgemeine Uebersicht über das Fixiren positiver Copien.

Beim Fixiren der positiven Bilder auf Auscopirpapier mittels Fixirnatron (Natriumthiosulfat, unterschwefligsaures Natron $Na_2 S_2 O_3$) wird das eingesetzte Chlorsilber, sowie Silberalbuminat und andere unlösliche oder schwerlösliche Silbersalze entfernt. Dabei entsteht zunächst Silberthiosulfat[1]), welches mit dem überschüssigen Natriumthiosulfat Doppelsalze bildet, wovon dasjenige mit geringerem Gehalt an Natriumthiosulfat[2]) schwer löslich, dasjenige mit grösserem Gehalte an letzterem[3]) leicht löslich ist (vergl. unten).

Falls in der Copie Silbersubchlorid vorhanden ist, so wird dasselbe in metallisches Silber und sich auflösendes Chlorsilber gespalten (s. S. 11 und 25). Die im Lichte entstandenen gefärbten organischen Silberverbindungen verändern mit Fixirnatron wohl die Farbe, geben aber die organische Substanz nicht völlig ab (Davanne und Girard). Die Farbe der Silberbilder wird im Fixirbade fuchsroth bis gelbroth, und

1) $2 AgCl + Na_2 S_2 O_3 = 2 Ag_2 S_2 O_3 + 2 NaCl$.
2) $Ag_2 S_2 O_3 + Na_2 S_2 O_3$.
3) $Ag_2 S_2 O_3 + 2 Na_2 S_2 O_3$.

zwar mit verschiedenen Farbennuancen, welche von der Zusammensetzung der Silbersalzpräparation, sowie der Leimung oder des Bindemittels der photographischen Papiere abhängen. Beim Trocknen dunkeln derartige Bilder nach, besonders dann, wenn man das Papier schnell am Feuer trocknet.

Gesilberte chlorsilberhaltige Albuminpapiere geben an eine zweiprocentige Cyankaliumlösung jede Spur von unlöslichen Silbersalzen ab; diese greift aber auch die Bildstellen der Copie stark an. Unterschwefligsaures Natron (s. S. 27) fixirt nicht so vollkommen, sondern lässt in dem Albuminpapier eine kleine Spur der Silberverbindung zurück, welche fähig ist, sich mit der Zeit zu färben (Davanne und Girard[1]). Diese Silbermenge, welche sich der Fixirung entzieht, beträgt bei Anwendung zehnprocentiger Fixirnatronlösung und 5 bis 15 Minuten Fixirdauer pro 1 Bogen gesilberten Papieres 0,014 bis 0,018 g Silber; fünfprocentige Fixirbäder lassen etwas mehr Silber zurück; dagegen wirken 20prozentige Fixirbäder nicht besser als zehnprocentige, ja bei einer Fixirdauer von 5 bis 15 Minuten sogar etwas ungünstiger (Haddon und Grundy, Brit. Journ. Phot. 1897, S. 474). Beim Fixiren des im Lichte gefärbten Chlorsilber- oder Albuminpapieres wird die hübsche purpurbraune oder violette Farbe in ein hässliches Gelbbraun verändert, welches man durch das „Schönen", „Tonen" oder Vergolden bessert.

Ueber andere Fixirmittel (Natriumsulfit, Rhodansalze u. s. w.) s. unten.

VII. Allgemeine Uebersicht über das Vergolden der Copien.

Wie wir bereits oben mehrfach erwähnt haben, ist die Farbe der beim Auscopirprocess entstehenden Silberbilder eine variable, und zwar zeigt sich dies bereits vor dem Fixiren und ist auch nach dem Fixiren wahrzunehmen. Die Farbennuance hängt von der Präparation des Papieres ab (s. oben). In seltenen Fällen ist sie so angenehm, dass die fixirten Bilder künstlerischen Anforderungen entsprechen; meistens sind die unter Zugrundelegung des Chlorsilbers erzeugten Lichtbilder von röthlicher bis bräunlicher, selten von grauschwarzer Nuance, während bei Anwendung von Bromsilber letztere Farbennuance in der Regel erhalten wird. Will man unter Zuhilfenahme des Vergoldungs- oder Tonungsprocesses warmbraune, purpurviolette oder violettschwarze Töne erhalten, so erweisen sich jene Copirpapiere, welche an und für sich nach dem Fixiren eine röthliche Bildfarbe aufweisen, als die günstigeren und reactionsfähigeren. Beim Vergoldungsprocesse wird nämlich das fein vertheilte Gold mit bläulicher Farbe gefällt, welches in dünner Schicht das röthliche Silberbild in Braunroth oder in dichterer Schicht in Violett umwandelt, weil die röthliche Farbe des letzteren durch die bläuliche Hülle des ersteren durchschimmert. Graue Silberbilder erhalten durch die Goldbäder dunkle, weniger warme Töne. Auf die günstige Reactionsfähigkeit und die Möglichkeit guter Farbennuancen mit den gebräuchlichen Goldbädern muss man bei der Fabrikation der Copirpapiere achten.

Im Allgemeinen reagirt das unfixirte Silberbild leichter auf Goldbäder beim Tonungsprocess als dies nach dem Fixiren der Fall ist; allerdings läuft der chemische Process in beiden Fällen auf eine Substitution des Silbers durch metallisches Gold hinaus. Da aber der molekulare Zustand in einem Silbersubchloridbilde (d. i. die Copie vor dem Fixiren) ein anderer ist, als in dem durch Fixiren unter Ausscheidung von metallischem Silber zersetzten Bilde, und offenbar das Gold sich dementsprechend in verschiedener molekularer Vertheilung und damit verbundener variabler Nuance ausscheidet, so ist es wohl erklärlich, dass in beiden Fällen der Farbenton variirt.

1) Recherches sur la formation des epreuves phot. 1864. S. 66.

Die Vergoldung vor dem Fixiren verläuft namentlich beim Albumin-, Salz- oder Stärkepapier in der Regel günstiger als nach dem Fixiren. Auch Copien auf Emulsions-Auscopirpapieren reagiren vor dem Fixiren sehr gut auf Tonbäder, sind aber auch beim gleichzeitigen Fixiren und Vergolden (durch Anwendung sogen Tonfixirbäder, welche das Goldsalz gleich im Fixirbade enthalten) mit gutem Erfolge zu verarbeiten.

Werden Silbercopien vor dem Fixiren vergoldet, so reagirt das in den Bildern entstandene Silbersubchlorid auf Goldchlorid ($AuCl_3$, Aurichlorid) nach der Gleichung

$$3\,Ag_2\,Cl + AuCl_3 = 6\,Ag\,Cl + Au,$$

d. h. es wird ein Atom metallisches Gold niedergeschlagen, während sechs Molekel Chlorsilber zurückgebildet werden. Verwendet man Goldchlorür (Aurochlorid, $AuCl$), so erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung

$$Ag_2\,Cl + AuCl = 2\,Ag\,Cl + Au,$$

d. h. es wird relativ mehr Gold präcipitirt.

Werden Silbercopien aber zuerst fixirt, so entsteht zunächst aus Silbersubchlorid:

$$3\,Ag_2\,Cl = 3\,Ag\,Cl + 3\,Ag,$$

d. h. es spaltet sich unter Rücklassung von metallischem Silber, und dieses reagirt auf Goldchlorid nach der Gleichung

$$3\,Ag + AuCl_3 = 3\,Ag\,Cl + Au.$$

In ähnlicher Weise reagirt Aurochlorid. — Specielle Besprechung der Gold-, Platinbäder u. s. w. s. weiter unten.

VIII. Chemische Zusammensetzung der Silbercopien.

Zusammensetzung der Silberdrucke und Verhalten beim Vergolden. Während Davanne und Girard[1]. Spiller[2]) u. A. annehmen, dass beim positiven Silber-Copirprocess (Salzpapier, Albuminpapier) das dunkle Lichtbild (neben Silbersubchlorid) aus metallischem Silber besteht, welches durch beigemengte organische Substanzen (und wohl auch durch den Grad der molekularen Vertheilung verschieden gefärbt ist) — sprach Hardwich[3]) und nach ihm Monckhoven[4]), Abney[5]) u. A. die Ansicht aus, dass das Silberalbuminat und andere organische Präparate nach der Schwärzung im Lichte nicht metallisches Silber, sondern eine dunkle Silbersuboxyd-Verbindung bilden, welche durch Fixirnatron nur schwierig zersetzt werde. Ein entscheidender Beweis ist weder für die eine noch für die andere Annahme erbracht, trotz der eingehenden Discussion in früheren Jahren[6]).

---

1) Davanne et Girard, Recherches sur la formation des epreuves phot. Paris 1864.

2) Philosoph. Magazine. XIX. S. 186. Kreutzer, Zeitschr. für Phot. 1870. Bd. 1, S. 184.

3) Hardwich, Manual d. phot. Chemie 1863. — Bericht der Commission der Londoner phot. Gesellschaft (Hadow, Hardwich, Llewelyn: Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. S. 365).

4) Monckhoven, Traite de Phot. 1880. S. 63.

5) Abney, Instruction of Phot. 1884. S. 199.

6) Vergl. besonders die Brochure von Davanne und Girard, Recherches sur la formation des epreuves photographiques. Paris 1864 und die Abhandlungen von Hardwich, Hunt, Miller, Malone, Normandy, Conduché (im Journ. phot. Society of London. Bd. 3, S. 5, 20 und 78. Horn, Phot. Journ. Bd. 6, S. 4, 43, 67 und 73. La Lumière 1856. S. 118 u. ff. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 166). — Reade nimmt für Davy die Priorität der Idee in Anspruch, dass die photo-

Hardwich[1]) hebt folgende Punkte als wichtig für die Beurtheilung des Copirprocesses hervor:

Gelatine mit Silbernitrat gesättigt und dem Lichte ausgesetzt, löst sich nicht mehr in heissem Wasser; sie löst sich aber in einer heissen Lösung von Aetzkali und bildet eine blutrothe Lösung. Belichtetes Silberalbuminat löst sich nicht mehr in Fixirnatron, während unbelichtetes sich darin auflöst.

A. Gewaschenes Chlorsilber in einer Collodionschicht auf Glas färbt sich violettblau, und diese Färbung wird von verdünnter Salpetersäure nicht gelöst, wohl aber von Ammoniak; es dürfte Silbersubchlorid entstanden sein. B. Wird aber eine ebensolche Chlorsilberschicht mit Eiweiss überzogen und in Silbernitrat gebadet, so färbt sie sich im Lichte tief olivenbraun; diese Färbung wird von verdünnter Salpetersäure aufgelöst, nicht aber von Ammoniak. Werden die gefärbten Schichten A und B mit Fixirnatron fixirt, so verhalten sie sich gegen Reagentien verschieden. Das fixirte Chlorsilberbild A amalgamirt sich mit Quecksilber, wird von *KCy* und Kaliumhypermanganat wenig verändert und von Schwefelwasserstoff geschwärzt. Das mit Fixirnatron fixirte Bild mit Silberalbuminat (B) amalgamirt sich nicht mit Quecksilber, wird von Cyankalium langsam gelöst, von Schwefelwasserstoff gebleicht und von Kaliumhypermanganat oxydirt [Hardwich[2])]. Daraus folgert Hardwich, dass das Chlorsilberbild vor dem Belichten aus Silbersubchlorid und nach dem Fixiren aus metallischem Silber besteht. Wenn Albumin, Leim u. s. w. zugegen ist, so enthält das Bild Silbersuboxyd, verbunden mit einer organischen Substanz, und diese Verbindung wird durch Fixirnatron nicht ganz zersetzt. Denn obgleich sowohl das Silbersubchlorid als das Oxyd durch Fixirmittel zersetzt werden, so scheint dies mit diesem letzteren doch nicht der Fall zu sein, wenn es mit Albumin verbunden ist[3]).

Geschwärztes Silberalbuminat enthält nach Monckhoven[4]) wahrscheinlich eine Verbindung von Silbersubchlorid mit Albumin, denn es löst sich in Salpetersäure weder auf, noch entfärbt es sich. Dagegen löst Aetzkali die geschwärzte Verbindung vollkommen auf.

Auch Abney[5]) nimmt an, dass Silbernitrat und eine organische Substanz nach Schwärzung im Lichte eine dunkle Verbindung eines Oxydes von Silber und einer organischen Substanz enthält. Dieses Oxyd wäre beständig und wird durch unterschwefligsaures Natron nicht angegriffen, während Cyankalium dasselbe angreift.

In den Weissen der völlig fixirten und vergoldeten Albuminbilder findet sich meistens eine geringe Menge Silber vor, deren Anwesenheit sich durch die Widerstandsfähigkeit des Silberalbuminates gegen Fixirmittel erklärt[6]), worauf bereits oben (S. 24) aufmerksam gemacht wurde.

Carey Lea gibt an, dass in gesilbertem und fixirtem Albuminpapier in den Weissen Silbersalz noch enthalten ist, weil sich dieses nach dem Fixiren mit unter-

---

graphischen Bilder eine Verbindung von organischer Materie und Silber sind (Journ. phot. Soc. London. Bd. 3, S. 5. Horn, Phot. Journ. Bd. 6, S 4. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1855. S. 168).

1) Hardwich, Manual d. phot. Chemie 1863. S. 23.

2) Hardwich, Manual d. phot. Chemie 1863. S. 23.

3) Hardwich, Manual d phot. Chemie 1863. S. 25.

4) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 63.

5) Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 199.

6) Carey Lea, Phot. Corresp. 1867. S. 8. — Sutton leugnet die Anwesenheit von Silberverbindungen in den Weissen der Albuminbilder (Phot. Corresp. 1869. S. 202).

schwefligsaurem Natron und Waschen mit Schwefelammonium braunschwarz färbt. — Cyankalium fixirt das Silber höchst vollständig, leider wird aber das Bild auf Albuminpapier sehr geschwächt. Bekanntlich schwächt Cyankalium das Bild auf Collodion sehr wenig. Der Grund soll in dem Vorhandensein einer organischen Silberverbindung liegen und vielleicht auch in einer feineren Zertheilung des Silbers auf der Papiercopie (Arch. 1866. S. 913 aus Philad. Phot.).

In gut fixirten Collodionbildern findet sich aber kein Rest von Silber in den Weissen vor, welcher sich der Fixation entzogen hätte.

Die Silbermengen, welche in photographischen Papieren sich vor dem Waschen und Fixiren, sowie andererseits nach dem Copiren und Fixiren im fertigen Bilde vorfinden, sind je nach der angewandten Methode variabel.

Ein Bogen (45×58 cm) gewöhnlichen, im Bade gesilberten Albuminpapieres enthält durchschnittlich 1,2 bis 1,3 g metallischen Silbers (in Form von Nitrat, Chlorid und Albuminat); wäscht man dasselbe in nicht copirtem Zustande mit Wasser (Entfernung von Silbernitrat), so bleiben nur 0,27 g Silbernitrat zurück. Setzt man gesilbertes (nicht gewaschenes) Albuminpapier dem Lichte aus, bis es sich ganz dunkel färbt und zu bronziren beginnt, fixirt und wäscht, so bleiben nur ungefähr 0,19 g Silber im Bogen zurück. Es gelangen also nur circa 15 Proc. des ursprünglich vorhandenen Silbers zur Erzeugung des Bildes zur Verwendung. Diese kleine Menge von 0,19 g Silber genügt also, um auf einen Bogen ausgebreitet eine dunkelbraune Färbung zu geben; in gewöhnlichen Copien, die neben Schatten auch Halbschatten und hohe Lichter enthalten, ist bedeutend weniger Silber vorhanden[1]).

Käufliches Celloïdinpapier enthält pro 1 Bogen durchschnittlich 0,6 bis 1,1 g Silber (in Form von Chlorid, Citrat, Nitrat u. s. w.), wovon nach dem Waschen ungefähr 0,3 bis 0,4 g Silber zurückbleiben.

Bei der Vergoldung (Tonen) der Silberbilder mit Goldlösungen tritt eine einfache Substitution ein, indem an Stelle des metallischen Silbers im Papierbilde sich Gold niederschlägt und dafür eine äquivalente Menge des metallischen Silbers verschwindet (s. oben S. 25).

Das Verhältniss des ausgeschiedenen Goldes zum zersetzten Silber regelt sich nach den chemischen Aequivalenten der in den Process eintretenden Goldverbindung und des Silbers im Bilde. Allerdings erfolgt nach Davanne und Girard die Substituirung des Goldes für das Silber unter gewöhnlichen Umständen niemals vollständig, sondern die Vergoldung geschieht in diesem Falle ebenso wenig durch die ganze Masse hindurch, als beim Eintauchen einer Silberplatte in eine Vergoldungsflüssigkeit. Das Verhältniss zwischen dem Silber- und Goldgehalte in einer vergoldeten Salz- oder Albuminpapier-Copie ist aber erfahrungsmässig ziemlich beständig.

Gewöhnliche vergoldete und fixirte Silberdrucke enthalten nach Davanne und Girard neben Gold noch viel metallisches Silber, und zwar auf 1 Thl. Gold noch 2 bis 3 Thl. Silber; erst nach 30stündiger Einwirkung des Goldbades sinkt der Silbergehalt unter $^1/_3$ des Goldgehaltes[2]), und selbst nach langer Einwirkung entzieht sich ungefähr $^1/_4$ des in der Copie vorkommenden Silbers der Umsetzung in Gold.

Nimmt man mit Pohl an, dass die fertigen (fixirten) nicht vergoldeten Albuminbilder rund 0,1 Gewichtsprocent metallisches Silber enthalten, so werden sie nach dem

---

1) Haddon und Grundy, Brit. Journ. of Phot. 1895. S. 68; 1897. S. 473. Eder's Jahrb. f. Phot. 1896. S. 514.

2) Davanne und Girard, Phot. Archiv 1863. S. 291; 1864. S. 34 (auch in Davanne und Girard, Recherches sur la formation des epreuves photographiques. 1864).

Vergolden und Fixiren ungefähr 0,06 Gewichtsprocent Silber und 0,03 Gewichtsprocent Gold enthalten.

Nach Schnauss ist es möglich, nach langer Zeit eine völlige Umwandlung in Gold herbeizuführen (Phot. Archiv 1863. S. 51), was Davanne und Girard bestreiten.

O. Thies bestimmte das durchschnittliche Verhältniss von Gold zum Silber in gewöhnlichen Silbercopien in einer grossen Menge (1 Centner) und fand die Relation von 1 Thl. Gold auf $2^1/_2$ Thl. Silber (Eder's Jahrb. f. Phot. 1896. S. 513).

IX. Verhalten der Silberdrucke gegen Reagentien.

Carey Lea gibt folgendes Resumé seiner Versuche über das Verhalten von Albuminbildern[1]):

1. Kurz fixirte Albuminbilder vergilben in den Weissen durch Wirkung von Ozon. Gehörig lange fixirte Albuminbilder (20 bis 25 Minuten) werden durch Ozon (und wahrscheinlich auch bei atmosphärischer Luft) nicht gelb.

2. Schlechtes Waschen vor dem Vergolden beeinträchtigt die Weissen sehr (im Falle des getrennten Tonens und Fixirens).

3. Ein sorgfältig vergoldetes und fixirtes Bild widersteht verdünnter Salpetersäure (vierprocentig)

4. Ozon bleicht die Copien viel stärker als Salpetersäure (vergoldete Bilder widerstehen viel besser).

Albuminbilder werden durch Schwefelwasserstoff gelbbraun, in Chlordampf verschwinden sie gänzlich; schweflige Säure bleicht die Bilder nicht, aber färbt die Weissen gelb[2]). Wird ein fixirtes (nicht vergoldetes) Silberpapierbild einer Schwefelwirkung ausgesetzt, so färbt es sich anfangs schwarz, später verschwindet der Ton, und das Bild wird gelb. Das gelbe Product ist nicht schwefelsaures Silber, welches in Wasser löslich ist, während das vergilbte Bild unlöslich ist, sondern eine nicht näher bestimmte Verbindung („gelbes Schwefelsilber“?[3]).

Werden Silbercopien durch mehrere Monate in einer mit Wasserdampf gesättigten Luft aufbewahrt, so sind nicht getonte oder gut mit Goldsalz getonte beständig. Die mit Schwefel getonten Copien leiden aber stark und werden fuchsig; die in altem unterschwefligsauren Natron-Goldbad getonten ebenfalls. Copien auf Eiweiss- und Caseïnpapier leiden sehr durch Feuchtigkeit und werden selbst durch einen Wachsüberzug nicht geschützt. Die Einwirkung des Lichtes hat auf das schnellere Verschwinden des Bildes keinen Einfluss (Hardwich[4]).

Jedes geschwefelte oder Schwefel enthaltende positive Silberbild wird mit der Zeit in feuchter Luft gelb[5]).

Nach Valenta (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S 455) werden vergoldete Silbercopien in feuchter, stark ozonisirter Luft sehr wenig angegriffen; dagegen werden Bilder mit Schwefeltonung (s. S. 5) oder goldfreier Bleitonung rasch zerstört.

---

1) Phot. Corresp. 1867. S. 17.

2) Taylor, Phot. Archiv 1868. S. 309.

3) Hardwich, Journ. phot. Soc. London. Bd. 3, S. 304. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 169. Horn, Phot. Journ. Bd. 5, S. 81. Cosmos. Bd. 8, S. 256.

4) Journ. phot. Soc. London. Bd. 3, S. 39 und Bd. 2, S. 304. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 170.

5) Davanne und Girard (Bull. Soc. franç. 1856. S. 141. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 168. Horn, Phot. Journ. Bd. 6, S. 29).

Metallperchloride (Eisenchlorid, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid u. s. w.) zerstören Silberbilder, schwächen aber vergoldete und platinirte Bilder nur mässig (nach Massgabe des vorhandenen Silbers); ebenso verhalten sich Jod, Brom, Chlor, Hypochlorite; desgleichen Ferridcyankalium (Bildung von Ferrocyansilber); Gemische des letzteren mit Fixirnatron oder Rhodanidlösung sind kräftige Abschwächer; Bichromate mit Fixirnatron ebenso, d. h. es wird das auscopirte Silberbild (nicht aber Gold- oder Platintonung) stark angegriffen, während Entwicklungsbilder starken Widerstand leisten (Pabst'sche Reaction). Auch reines Fixirnatron oder tetrathionsaures Salz sowie Jodkalium zerstören (namentlich bei Gegenwart von Säuren) allmählich Silbercopien. Andere derartige Verhältnisse werden gelegentlich des Abschwächens und ferner bei der Besprechung der Vergänglichkeit der Silbercopien behandelt werden.

Entwicklungs-Silbercopien haben ein derberes, gegen Atmosphärilien und chemische Agentien widerstandsfähigeres Silberkorn, als die durch den Auscopirprocess entstandenen Silbercopien, in welchen nicht nur die Zertheilung der Silberpartikelchen eine ungleich feinere ist und vielleicht auch (nach der Ansicht mancher Forscher (s. S. 25) dunkles Silbersuboxyd, welches organische Substanz enthält, zugegen ist.

VIERTES CAPITEL.

PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNGEN DER LICHTEMPFINDLICHKEIT VERSCHIEDENER SILBERVERBINDUNGEN. — GRADATION DER COPIRPAPIERE.

I. Lichtempfindlichkeit verschiedener zum Auscopirprocess verwendeter Silbersalze.

Gottlieb Marktanner-Turneretscher[1]) untersuchte auf Veranlassung des Verfassers eine Reihe von unorganischen und organischen Silbersalzen photometrisch auf die Schnelligkeit, womit sie sich im Lichte färben, und nahm auf die Intensität der Färbung, die sie im Lichte annehmen, Rücksicht, weil dieselbe von Wichtigkeit für die photographische Verwendbarkeit ist.

Es wurde zunächst die Fettsäurereihe ($C_n H_{2n} O_2$) und dann die wichtigeren Glieder der Oxalsäurereihe ($C_n H_{2n-2} O_4$) und Milchsäurereihe ($C_n H_{2n} O_3$), sowie schliesslich, wie schon erwähnt, einige andere lichtempfindliche Substanzen, besonders solche, welche in der praktischen Photographie verwerthet werden, der diesbezüglichen Untersuchung unterzogen. Bei diesen photometrischen Bestimmungen wurde die Lichtempfindlichkeit aller untersuchten Verbindungen auf Chlorsilber bezogen, da dieses, in der Form von Bunsen'schem Normal-Chlorsilberpapier (s. Bd. I, Abth. 1, S. 386) angewandt, bedeutende Lichtempfindlichkeit mit grosser Intensität der Färbung verbindet und deshalb eine genauere Ablesung im Photometer gestattet, als sie bei allen übrigen lichtempfindlichen Substanzen möglich ist.

Die Papiere wurden (unter Anwendung entsprechender Vorsichtsmassregeln) durch Baden von Papieren mit den betreffenden Salzen, Trocknen und darauffolgendes Sensibilisiren auf einem Silbernitratbade hergestellt.

Neben den mit Silberüberschuss präparirten Papieren wurden noch solche angefertigt, wo das Papier zuerst durch Baden in Normal-Silberlösung mit salpetersaurem Silber getränkt und nach dem Trocknen auf der betreffenden Salzlösung schwimmen gelassen wurde, eine Manipulation, bei welcher ein Ueberschuss des Alkalisalzes resultirt, somit die secundäre Wirkung des Silbernitrates, welches für sich allein mit Papier lichtempfindlich ist, hinwegfällt.

Was nun die Art der Messung der Lichtempfindlichkeit betrifft, so sei erwähnt, dass sie mittels Vogel'scher Photometerscalen vorgenommen wurde.

---

1) Sitzungsbericht der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Wien. II. Abtheilung. Märzheft 1887.

Hinsichtlich der chemischen Stellung der einzelnen in der Tabelle angeführten Silberverbindungen gilt Folgendes:

1. bis 6.	Halogenverbindungen des Silbers.
7.	Silbernitrat auf Papier.
8.	Silberalbuminat.
9. bis 10.	Chlorsilber-Albuminpapier.
11.	Bromsilbergelatine-Trockenplatte.
12. bis 25.	Glieder der Fettsäure-Reihe.
26.	Oelsäure (Glied der Oelsäure-Reihe $C_n H_{2n-2} O_2$).
27. bis 29.	Glieder der Milchsäure-Reihe $C_n H_{2n} O_3$.
30. bis 31.	Glieder der Oxalsäure-Reihe $C_n H_{2n-2} O_4$.
32.	Aepfelsäure (Oxylsäure der Oxalsäure-Reihe $C_n H_{2n-2} O_5$.
33.	Weinsäure ($C_n H_{2n-2} O_6$).
34.	Citronensäure $C_6 H_8 O_7$.
35.	Hippursäure (aromatische Säure) $C_9 H_9 N O_3$.

Stufenleiter der Intensität:

1. sehr intensiv, 2. intensiv, 3. ziemlich intensiv, 4. mässig intensiv, 5. wenig intensiv, 6. nicht intensiv.

i = intensiv.

Wenn wir die nachstehende Tabelle überblicken, fällt uns vor allem ins Auge, dass Chlorsilber auf Papier sich wesentlich weniger rasch färbt, als Brom- und Jodsilber, hingegen zeigen diese beiden letzteren keine Intensität der Färbung, so dass sie trotz ihrer hohen Empfindlichkeit keine Anwendung in den Copirverfahren der photographischen Praxis finden können, weil sie nach dem Fixiren dünne, vollständig kraftlose Copien geben würden. Silberalbuminat ist, obwohl für sich allein wenig empfindlich, insbesondere in Verbindung mit Chlorsilber für obige Zwecke vorzüglich geeignet, weil es kräftige Copien von sehr hübschem Farbenton gibt, die im Lichte in kurzer Zeit die nöthige Intensität erlangen.

Das von dem Silbernitratüberschuss durch Auswaschen in Wasser befreite Chlorsilberpapier färbt sich fast eben so rasch, als das noch mit Silberüberschuss versehene, oder dasjenige, welches nach dem Waschen durch Schwimmenlassen auf einer fünfprocentigen Natriumsulfit- oder Kaliumnitritlösung präparirt wurde, nimmt aber eine weniger intensive Färbung an. In der photographischen Praxis eignet sich deshalb zur Anfertigung positiver Copien ganz besonders Chlorsilber-Albuminpapier mit Silbernitratüberschuss, oder dasselbe Papier nach dem Sensibilisiren (Silbern) gewaschen und dann zur Erzielung grösserer Intensität entweder mit Natriumsulfit oder Kaliumnitrat behandelt, oder auch mit Ammoniak geräuchert. Silbernitrat auf Papier zeigt eine sehr geringe Empfindlichkeit und Intensität, eine käufliche Bromsilbergelatine-Trockenplatte sehr hohe Empfindlichkeit, fast die gleiche wie Bromsilber mit Silberüberschuss, bei ebenfalls sehr geringer Intensität, welche sich durch Anwendung der oben bei Besprechung des Chlorsilbers angegebenen Präparate ziemlich bedeutend steigert. Auch die Intensität der Färbung des Jodsilbers wird durch die genannten Körper gesteigert, aber nicht derart, dass eine praktische Verwendbarkeit daraus resultiren dürfte

Zu den Gliedern der Fettsäure-Reihe übergehend, fällt bei den ersteren derselben, bis zur Caprinsäure, exclusive dem ameisensauren Silber, welches sich bekanntlich auch ohne Lichteinwirkung schwärzt, das stetige Wachsthum der Lichtempfindlichkeit gleichmässig mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes der einzelnen Glieder ins Auge,

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss				II. Mit Salzüberschuss				Bemerkungen
	A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		
	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	
1. Chlorsilber $Ag\,Cl$ (unlöslich)	100	blauschwarz sehr *i.*	100	blauschwarz (intensiver als ohne NH_3-Räucherung)	80	violett sehr *i.*	100	violett sehr *i.*	Mit Salzüberschuss, obwohl sehr intensiv, doch weniger als mit Silberüberschuss
2. Bromsilber $Ag\,Br$ (unlöslich)	700	bläulichgrau nicht *i.*	900	bläulichgrau nicht *i.*	250	bläulichgrau nicht *i.*	300	bläulichgrau nicht *i.*	Mit Ammoniak geräuchert kaum intensiver als ohne Räucherung
3. Jodsilber $Ag\,J$ (unlöslich)	300	grünlichgrau nicht *i.*	450	röthlichgrau nicht *i.*	40	gelblichgrau nicht *i.*	75	gelblichgrau nicht *i.*	Räucherung mit Ammoniak erhöht die Intensität kaum
4. Chlorsilber ($Ag\,Cl$) vor der Exposition der Silbernitrat-Ueberschuss durch Waschen entfernt	95	violett, etwas ins Röthliche sehr *i.*	100	violett, etwas ins Röthliche sehr *i.*					Weniger intensiv als Normalpapier; mit Ammoniakräucherung kaum intensiver als ohne dieselbe
5. Chlorsilber ($Ag\,Cl$) wie in Nr. 4 gewaschen, dann aber noch auf einer Lösung von KNO_2 schwimmen gelassen	80	An Intens. dem Normalpapier etwas nachstehend	130	An Intens. dem Normalpapier gleich kommend					Nach Abney's Verfahren (s. Phot. Jahrb. f. 1887, S. 198) präparirt
6. Chlorsilber ($Ag\,Cl$) wie in Nr. 5 präparirt, aber statt KNO_2 schwefligsaures Natron verwendet	100	violett sehr *i*	100	violett sehr *i.*					Die Papiere erreichen die Intensität der Normalpapiere nicht ganz, sind aber bedeutend intensiver als bloss gewaschene Papiere

7. Silbernitrat ($AgNO_3$) auf Papier	6	röthlich nicht *i.*	8	röthlich nicht *i.*					Silbernitrat färbt sich nicht allein, sondern nur bei Gegenwart organischer Substanzen (vergl. Eder's Handbuch d. Phot., Bd. I, S. 24).
8. Silberalbuminat (ohne Chlorsilber)	13	roth wenig *i.*	30	bläulich wenig *i.*					Das Papier wurde durch Schwimmenlassen auf geschlagenem Eiweiss und darauffolgendes Silbern hergestellt
9. Chlorsilber-Albuminpapier, frisch sensibilisirt	50	purpurbraun sehr *i.*	60	purpurbraun ungemein *i.*					Es wurde sogen. „Rosa-Brillantpapier" verwendet
10. Haltbar gesilbertes, käufliches Chlorsilber-Albuminpapier	70	purpurbraun sehr *i.*	80	purpurbraun sehr *i.*					
11. Bromsilbergelatine-Trockenplatte					600	grünlichgrau sehr *i.*			
12. Ameisensaures Silber $H - COOAg$									Die sensibilisirten Papiere bräunen sich schon im absolut finsteren Raume
13. Essigsaures Silber $CH_3 - COOAg$ (1:97)	6	gelblichgrau wenig *i.*	20	röthlichgrau ziemlich *i.*	4	gelblichgrau nicht *i.*	15	röthlichgrau wenig *i.*	
14 Propionsaures Silber $CH_3 - CH_2 - COOAg$ (1:119)	6	rothbraun wenig *i.*	10	gelbbraun wenig *i.*	7	rothbraun wenig *i.*	15	gelbbraun wenig *i.*	
15. Normalbuttersaures Silber $CH_3(CH_2)_2COOAg$ (1:200)	8	röthlichgelb mässig *i.*	22	rothbraun mässig *i.*	10	röthlichgrau mässig *i.*	20	graubraun mässig *i.*	Färbung etwas intensiver als bei dem isobuttersauren Silber

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss				II. Mit Salzüberschuss				Bemerkungen
	A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		
	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	
16. Isobuttersaures Silber $(CH_3)_2-CH-COO\,Ag$ (1:108)	7	gelblichroth nicht *i.*	18	bräunlich wenig *i.*	6	röthlich-braun wenig *i.*	18	rothbraun wenig *i.*	Färbung etwas weniger intensiv als bei dem Salze der normalen Säure
17. Valeriansaures Silber $(CH_3)_2\,CHCH_2-COO\,Ag$ (1:540)	8	violettbraun mässig *i.*	14	röthlichgrau ziemlich *i.*	14	röthlichgrau mässig *i.*	30	graubraun ziemlich *i.*	
18. Capronsaures Silber $CH_3)_2\,CH(CH_2)_2\,COO\,Ag$ (sehr schwer löslich)	9	grau mässig *i.*	15	grau mässig *i.*	14	röthlich-braun ziemlich *i.*	24	grau ziemlich *i.*	
19. Heptylsaures Silber $CH_3\,(CH_2)_5\,COO\,Ag$ (schwer löslich)	10	braunviolett ziemlich *i.*	14	grauviolett ziemlich *i.*	14	braunviolett ziemlich *i.*	16	graubraun *i.*	
20. Octylsaures Silber $CH_3\,(CH_2)_6\,COO\,Ag$ (kaum löslich)	12	grau wenig *i.*	5	grau nicht *i.*	17	röthlich-braun ziemlich *i.*	6	graubraun wenig *i.*	
21. Nonylsaures Silber $[CH_3\,(CH_2)_7\,COO\,Ag$ (unlöslich in kaltem Wasser)	25	anfangs roth, dann grau ziemlich *i.*	30	grau ziemlich *i.*	20	anfangs roth, dann grau ziemlich *i.*	25	braun wenig *i.*	

22. Caprinsaures Silber $CH_3(CH_2)COOAg$ (unlöslich)	5	braunviolett wenig *i.*	6	röthlichgrau wenig *i.*	14	röthlich-braun ziemlich *i.*	18	röthlichgrau ziemlich *i.*	Die Papiere blieben (im Dunkeln aufbewahrt) selbst nach mehreren Wochen weiss
23. Palmitinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{14}COOAg$ (unlöslich)	5	gelblich nicht *i.*	6	gelblichgrau nicht *i.*	3	gelblich nicht *i.*	8	gelblichgrau nicht *i.*	Die Salzlösung wurde $^1/_{10}$ normal angewandt
24. Stearinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{16}\ COOAg$ (unlöslich)	14	grau nicht *i.*	22	grau nicht *i.*					Bei tagelanger Belichtung wird es zimmtbraun. Lösung des Salzes $^1/_4$ normal
25. Cerotinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{25}COOAg$ (unlöslich)	1	gelblichgrau wenig *i.*	5	gelblich nicht *i.*	2	gelblich nicht *i.*	5	gelblich nicht *i.*	Die Salzlösung wurde $^1/_{10}$ normal angewandt
26. Oelsaures Silber $C_{18}H_{33}COOAg$	10	röthlichgrau wenig *i.*	11	grünlichgrau wenig *i.*	9	röthlichgrau wenig *i.*	6	grau wenig *i.*	Die Salzlösung wurde $^1/_4$ normal angewandt
27. Glycolsaures Silber $CH_2OHCOOAg$ (schwer löslich)	6	röthlichgelb wenig *i.*	11	bräunlich wenig *i.*	4	gelblichgrau nicht *i.*	7	bräunlich nicht *i.*	
28. Milchsaures Silber $CH_3CHOHCOOAg$ (1:20)	8	gelbroth ziemlich *i.*	16	gelbroth ziemlich *i.*	17	rostgelb ziemlich *i.*	18	grau ziemlich *i.*	Von der Eigenschaft der Schwerlöslichkeit des Salzes in Alkohol wurde bei der Herstellung der Papiere Gebrauch gemacht
29. Paramilchsaures Silber $CH_3CHOHCOOAg$	7	gelbroth ziemlich *i.*	17	gelbroth ziemlich *i.*	17	rostgelb bis braun ziemlich *i.*	17	graubraun ziemlich *i.*	Die mit Salzüberschuss hergestellten Papiere etwas intensiver gefärbt als die mit Silberüberschuss

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss				II. Mit Salzüberschuss				Bemerkungen
	A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		
	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $Cl\,Ag = 100$	Färbung und Intensität derselben	
30. Oxalsaures Silber $COOAg - COOAg$ (unlöslich)	2	röthlich nicht *i.*	80	rothbraun sehr *i.*	20	dunkelbraun *i.*	70	dunkelbraun sehr *i.*	
31. Malonsaures Silber $CH_2\,(COOAg)_2$ (schwer löslich)	4	röthlichgrau wenig *i.*	8	grau ziemlich *i.*	5	röthlichgelb wenig *i.*	13	röthlich-braun ziemlich *i.*	
32. Aepfelsaures Silber $C_2H_3\,OH(COOAg)_2$ (löslich in heissem Wasser)	2	rothbraun wenig *i.*	18	graubraun *i.*	7	rothbraun *i.*	13	rothbraun sehr *i.*	
33. Weinsaures Silber $(CHOH)_2\,(COOAg)_2$	7	rothbraun *i.*	17	rothbraun *i.*	9	röthlich-braun ziemlich *i.*	24	rothbraun sehr *i.*	
34. Citronensaures Silber $C_3H_5O_7Ag_3$ (in kochendem Wasser löslich)	15	graubraun mässig *i.*	18	rothbraun *i.*	6	braun mässig *i.*	12	graubraun *i.*	
35. Hippursaures Silber $CH_2\begin{cases}NHC_7H_5O\\COOAg\end{cases}$	12	rostbraun ziemlich *i.*	24	graubraun ziemlich *i.*	16	rostbraun ziemlich *i.*	50	graubraun ziemlich *i.*	

und zwar gilt dies nicht nur für die mit Silbernitratüberschuss, sondern auch für die mit Ueberschuss des betreffenden Alkalisalzes präparirten Salze. Bei den folgenden höheren Gliedern der Fettsäurereihe gelingt es nicht, eine Beziehung zwischen der Lichtempfindlichkeit und ihrer chemischen Zusammensetzung aufzufinden, wobei wohl einen Theil der Schuld die viel schwierigere, ohne Anwendung verschiedener Kunstgriffe (Zusatz von Alkohol zum Silberbade, Erwärmen der Salzbäder u. s. w.) ganz unmögliche Präparation der Versuchspapiere tragen mag.

Nicht ohne Interesse dürfte die Thatsache sein, dass das isobuttersaure Silber an Lichtempfindlichkeit constant hinter dem normalen Salze zurückbleibt, was uns beweist, dass Isomerie einen Einfluss auf durch Licht bewirkte chemische Vorgänge hat.

Im Gegensatz zu dem Gesagten zeigt sich das Silbersalz der Paramilchsäure (optisch-active Aethyliden-Milchsäure), was Lichtempfindlichkeit und Färbung im Lichte betrifft, dem Silbersalze der Gährungs-Milchsäure (gewöhnliche inactive Aethyliden-Milchsäure) ungemein ähnlich, was wohl dadurch ausreichend erklärt ist, dass wir es hier ja mit keiner chemischen, sondern nur mit einer physikalischen Isomerie zu thun haben. Sehr intensiv gefärbt und auch sehr lichtempfindlich ist das oxalsaure Silber mit Salzüberschuss, desgleichen auch dasselbe mit Silberüberschuss und Ammoniakräucherung, wogegen es ohne diese Räucherung fast gar keine Empfindlichkeit zeigt; jedenfalls dürfte dieses Salz für den photographischen Copirprocess anwendbar sein.

Die Silbersalze der Malon-, Aepfel-, Wein-, Hippur- und Citronensäure sind weniger lichtempfindlich als das oxalsaure Silber; hinsichtlich des letzteren, des citronensauren Silbers, ist bemerkenswerth, dass es, wenngleich es für sich geringe Lichtempfindlichkeit besitzt, dennoch im Vereine mit Chlorsilber im photographischen Copirprocesse benutzt wird, weil es grössere Farbenempfindlichkeit gegen die weniger brechbaren Strahlen besitzt, als Chlorsilber allein, und obendrein kräftige Copien von hübscher Färbung gibt[1]).

Die Lichtempfindlichkeit beträgt bei den mit Ammoniak geräucherten Präparaten nicht selten das Doppelte der ohne Ammoniakräucherung exponirten; der Grund dieser höheren Empfindlichkeit dürfte, wie schon in der Einleitung erwähnt, in der Neutralisation der durch die Lichtwirkung frei werdenden Säure zu suchen sein, zumal freie Säure die Lichtwirkung oft verringert. Eine bedeutendere Steigerung der Lichtempfindlichkeit durch Ammoniakräucherung wurde bei der Oxalsäure und ihren verwandten Säuren, der Malon-, Aepfel-, Wein- und Citronensäure, sowie bei der Hippursäure beobachtet.

Die Färbung der Halogenverbindungen des Silbers ist im Allgemeinen eine mehr oder minder graue, während die Färbung der organischen Silbersalze meist mehr ins Röthliche bis Bräunliche, mitunter Braunviolette geht, welche Färbung nach dem Fixiren in eine gelbbraune übergeht.

Bemerkenswerth ist schliesslich, dass die Haloïdverbindungen des Silbers stets lichtempfindlicher sind, wenn sie mit Silberüberschuss dargestellt sind, während bei den organischen Silbersalzen zuweilen, wenn auch nicht häufig, das Umgekehrte der Fall ist, d. h. die mit Salzüberschuss hergestellten Präparate die empfindlicheren waren.

Im Allgemeinen sind die untersuchten organischen Silbersalze lichtempfindlicher als Silbernitratpapier; eine Ausnahme hiervon macht das oxal-, malon- und äpfelsaure Silber, welches, mit überschüssigem Silbernitrat präparirt, weniger empfindlich als

1) S. dieses Handbuch, Bd. 3, S. 312.

Silbernitratpapier ist; dagegen äussert sich die Ueberlegenheit organischer Silbersalze nach der Ammoniakräucherung oder bei Gegenwart der betreffenden organischen Alkalisalze.

Sehr empfindlich und sich intensiv färbend ist das oxalsaure Silber mit Ammoniakräucherung.

Vergleicht man die Lichtempfindlichkeit der gebräuchlichen Auscopirpapiere, so kann man annehmen, wenn man die Empfindlichkeit von gewöhnlichem, auf zehnprocentigem, neutralem Silberbade gesilberten Albuminpapier = 1 setzt, dass Salzpapier die Empfindlichkeit $1\frac{1}{2}$, Aristo- oder Celloïdinpapier $1\frac{1}{2}$ bis 4 oder 5 (durchschnittlich = 3) besitzt, während Platinpapier oder Pigmentpapier die beiläufige durchschnittliche Empfindlichkeit = 3 aufweist. Diese Zahlen machen jedoch keinen Anspruch auf absolute Giltigkeit, sondern variiren sehr mit den Nebenumständen bei der Erzeugung der betreffenden Papiere.

II. Wiedergabe der Tonabstufungen zwischen Licht und Schatten beim Copirprocess. — Gradation der Auscopirpapiere.

Für die Beurtheilung der Verwendbarkeit eines photographischen Copirpapieres erscheint von Wichtigkeit 1. seine Lichtempfindlichkeit, 2. die Fähigkeit, bei stärkerer Lichtempfindlichkeit eine kräftige, intensive Schwärzung (Färbung) anzunehmen, 3. die Fähigkeit, eine genügende Anzahl Abtönungen zwischen hellstem Licht und dunklem Schattem („Gradation") wiederzugeben.

Gute photographische Negative erfordern zum Copirprocess photographische Papiere, welche in entsprechender Weise fähig sind, die Tonabstufungen zwischen Hell und Dunkel wenigstens annähernd richtig wiederzugeben oder welche, wie man sagt, eine gute „Gradation" besitzen. Zu jeder Art von Negativen (contrastarmen oder contrastreichen Negativen) lassen sich in gewissen Grenzen Copirpapiere von entsprechender Gradation finden, welche Abtönungen zwischen Licht und Schatten am besten wiedergeben.

Die Ermittelung der Gradation für den Negativprocess und ihre Gesetze haben wir bereits im zweiten Bande dieses Werkes (S. 3) beschrieben, jedoch die Copirpapiere bisher nur kurz berührt (s. Bd. I, Abth. 1, S. 310).

Bei den photographischen Copirprocessen schreitet die Schwärzung im Lichte nicht in demselben Grade, wie die Intensität des einwirkenden Lichtes, vor und geht nicht mit der verlängerten Zeitdauer der Lichtwirkung parallel, was längst bekannt ist (s. Bd. I, Abth. 1, S. 310).

So z. B. sind für die Lichtmengen 5 und 1 die entsprechenden Schwärzungen bei Chlorsilberpapier 0,50 und 0,22 (Bunsen und Roscoë a. a. O.); für Papiere anderer Zusammensetzung ist jedoch der Verlauf der Schwärzung im Lichte ein anderer.

Es nehmen nicht alle Arten photographischer Silber-Copirpapiere selbst bei andauernder Lichtwirkung ein sattes Schwarz oder eine intensive Dunkelfärbung an; manche schwärzen sich intensiv, manche gehen aber bei weiterer Belichtung in einen olivbraunen Bronzeton über („Bronziren der Schwärzen"), was nicht erwünscht ist, weil der schwache Bronzeglanz der intensivsten Schwärzen die Harmonie der Copie stört.

Der dunkelste Tiefton eines Copirpapieres entspricht also nicht immer einem satten Schwarz; das letztere lässt sich bei mancher Art von photographischen Papieren überhaupt nicht erreichen.

Die Fähigkeit der Papiere, einen dunklen Tiefton anzunehmen und in den Schatten noch Gradation zu zeigen, hängt in erster Linie von der Quantität und Qualität der zur Herstellung verwandten lichtempfindlichen Präparate ab (s. bei dem betreffenden Capitel in diesem Heft), sowie auch von der Weisse und dem Glanze des zur Präparation verwendeten Papieres.

Zur Ermittelung der Gradation eines Copierpapieres bedient man sich am einfachsten der Scalenphotometer (z. B. Vogel's Photometer, s. Bd. I., Abth. 1, S. 405), unter welchen man die zu vergleichenden photographischen Papiere unter sonst gleichen Verhältnissen der Lichtwirkung aussetzt. Man copirt so lange, bis die untersten (der stärksten Lichtwirkung entsprechenden) Nummern so intensiv geschwärzt sind, dass sie sich voneinander nicht mehr unterscheiden lassen. Die Differenz zwischen der dunkelsten, noch von der nächst lichteren unterscheidbaren Photometernummer und der lichtesten, eben noch ablesbaren Nummer gibt den Umfang der Gradation. Als Vergleichspapier benutzt man entweder Albuminpapier[1]), welches in seiner Gradation wohl am ehesten als Normalpapier angesehen werden kann, oder Chlorsilber-(Salz)-papier[2]).

So z. B. kann man bei Betrachtung der unter Vogel's Scalenphotometer belichteten Papierstreifen von der untersten (schwärzesten) Nummer bis zur letzten, eben noch deutlich wahrnehmbaren Nummer bei reinem Salzpapier 20 Photometerstufen zählen, bei Albuminpapier 16 bis 18, bei Platinpapier 12 bis 14, bei Celloïdinpapier kann man kürzere (12) bis längere (16) Scalenstufen, je nach der Darstellung des Papieres, beobachten. Aehnliches ist bei Aristopapier (Chlorsilbergelatine-Papier) der Fall; gewisse Handelssorten hart copirender Papiere zeigen nur die Länge von 10 Scalenstufen.

Zusatz von Chromsäure oder Chromaten zu Chlorsilber-Emulsion mit Silbercitrat u. s. w. (Celloïdin- oder Aristopapier) bewirkt die Entstehung von Silberchromat, welches selbst in geringen Quantitäten den Umfang der Gradation (ausgedrückt in Graden des Vogel'schen Scalenphotometers) von 16 Grad auf 6 Grad herabdrückt; Aehnliches geschieht durch Zusatz von Kupferchlorid oder Uranylchlorid [Valenta[3])]. Auch Chlorsilber-Badepapier (Salzpapier) wird durch Zusatz von Chromat zur Salzung in ähnlicher Weise beeinflusst, indem die Empfindlichkeit sinkt und die Scala verstärkt wird, also gewissermassen die Empfindlichkeit gegen schwache Lichtwirkung stark herabgesetzt wird oder, mit anderen Worten, eine stärkere Anfangswirkung erforderlich wird, um den ersten schwachen Lichteindruck hervorzubringen, während starke Lichtwirkungen eine starke Zersetzung (Schwärzung) zur Folge haben, wenn auch in der Regel die Gesammtempfindlichkeit gleichfalls leidet.

Es erscheint bemerkenswerth, dass auch beim Platinotyp-Process der Zusatz sauerstoffreicher Substanzen (Chromate, Chlorate) in ähnlicher Weise wirkt, wie bei Silbersalzen, d. h. den Umfang der Gradation vermindert und dadurch das Entstehen contrastreicherer Copien fördert.

Untersuchungen über die Gradation der Copirpapiere stellten insbesondere E. Valenta[4]) und Baron Hübl[5]) an. Am besten ist es, die Gradation nach erfolgter Fixirung zu bestimmen.

---

1) E. Valenta, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 254.
2) Baron Hübl, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 368.
3) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 503.
4) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 254.
5) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 368.

Vergleicht man die unter dem Scalenphotometer erhaltenen Scalen verschiedener Copierpapiere bezüglich der Färbung der einzelnen Stufen, so beobachtet man entweder einen fast gleichmässigen Verlauf der Töne von Schwarz zu Weiss, oder es findet an einem Ende der Scala ein relativ jäher Uebergang statt, während der andere einen sehr sanften Verlauf zeigt. Benutzt man die Scala des reinen Chlorsilber-(Salz-) papieres als Vergleichsscala, so zeigt gesilbertes Albuminpapier einen verhältnissmässig langsamen Abstieg von Schwarz zu den Mitteltönen und einen raschen Abfall zu Weiss, während man bei Platinpapier den entgegengesetzten Verlauf beobachtet. Ein Papier vom Charakter des Albuminpapieres wird in der Copie den Uebergang von Licht zu den Halbtönen weniger zart, etwas schroff wiedergeben, dagegen wird es in den Schatten reiche Abstufungen zeigen. In der Platincopie werden die hellen Mitteltöne relativ licht wiedergegeben; sie zeigen einen zarten, weichen Verlauf zum höchsten Licht, der dunkle Mittelton geht aber rasch in Schwarz über. Für Albuminpapier eignen sich deshalb Negative, welche relativ kurz exponirt sind, reiche Tonabstufungen in den Lichtern zeigen, während die Details in den Schatten nur wenig angedeutet zu sein brauchen. Der Platindruck erfordert reichlich exponirte Matrizen mit kräftig auscopirten Schattendetails. Chlorsilber-(Salz-)papier nimmt eine mittlere Stellung ein [Hübl[1])].

Baron Hübl (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 368), vergleicht die Gradation der Copirpapiere mittels einer Normalscala aus Chlorsilberpapier, welches durch Baden von Papier in Kochsalzlösung und dann in Silbernitrat (z. B. nach der Methode von Bunsen's Normal-Chlorsilberpapier, s. Bd. I, Abth. 1, S. 386) hergestellt ist. Es wird die Copie durch Belichten unter dem Scalenphotometer und darauf folgende weitere, der speciellen Vorschrift für jedes Papier entsprechende Behandlung fertig gestellt. Der Vergleich des so gewonnenen Scalenbildes mit der Normalscala geschieht auf graphischem Wege durch Construction der „Gradationscurve". Man benutzt ein rechtwinkliges Coordinatensystem, trägt auf die Abscissenachse die Entfernung der einzelnen Tonstufen (als Ausgangspunkt die erste wahrnehmbar gefärbte Stufe) auf und entnimmt als Ordinaten aus der Scala des Versuchspapieres die gleich intensiven Töne (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 368, woselbst derartige Curven näher beschrieben sind).

Betrachten wir die Licht- und Schattenverhältnisse einer grau und schwarz ausgeführten Zeichnung auf weissem Papiere: Man nimmt an, dass das Tiefschwarz auf weissem Papiere keineswegs alles Licht verschluckt, sondern immerhin noch Licht reflectirt, und zwar ungefähr 5 Proc. jener Lichtmenge, welche von weissem Papier reflectirt wird[2]). Es genügt eine Licht- und Schattenabstufung eines Papierbildes von 1 bis 20, um alle bei Zeichnungen auf weissem Papiere vorkommenden Schattirungen von Weiss bis Schwarz behufs Erzeugung künstlerisch wirkender Copien wiederzugeben. Andererseits kann man annehmen, dass die Lichtintensitäten der am hellsten erleuchteten und im tiefsten Schatten befindlichen Objecte bei natürlicher Beleuchtung von Landschaften oder dergl. unter freiem Himmel von wenigstens 1 bis 30 bis höchstens zu 1 bis 90 schwanken (s. Bd. II. S. 11).

Wie photometrische Versuche ergaben, entspricht die Scala der den verschiedenen Lichtintensitäten entsprechenden Tonabstufungen der gebräuchlichen Copirpapiere Lichtwirkungen bei hart copirenden Papiersorten mit kurzer Scala einem Unterschied der Lichtwirkung von 1 bis 30, vom zartesten bis zum dunkelsten Tone; während

1) Hübl, Der Silberdruck auf Salzpapier. 1896. S. 6.
2) Rood, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 174.

weich copirende Copirpapiere (mit langer Scala) vom hellsten bis zum dunkelsten Tone einer Lichtwirkung von 1 bis 120 entsprechen. Es sind also durch die gebräuchlichen Copirpapiere hinlänglich Mittel gegeben, um innerhalb der hierfür in Betracht kommenden Grenzen gut abgestufte Papiercopien zu geben; jedoch setzen sich einer theoretisch völlig correcten Wiedergabe zahlreiche Schwierigkeiten chemischer und physikalischer Natur entgegen, welche jedoch glücklicherweise nicht allzusehr hinderlich sind, weil selbst ein geübtes menschliches Auge in der Beurtheilung monochromer Halbtonbilder, bezüglich der Wiedergabe der Schattentöne, nicht allzu empfänglich für kleine Abweichungen ist.

Wie erwähnt, reflectiren selbst sehr dunkle Farbtheilchen etwas weisses Licht. Dies ist auch bei Silber-, Gold- und Platin-Niederschlägen auf Papier der Fall[1]). Dazu kommt noch, dass die Papierbilder die Structur der Papierfaser mehr oder weniger deutlich zeigen und diese unregelmässig erhabenen Stellen je nach der Richtung des auffallenden Lichtes einen allgemeinen Lichtreflex geben, welcher die satten Schatten im Bilde beeinträchtigt.

Diesen Reflex beseitigt man fast vollständig, wenn man die Papiere mit einer Flüssigkeit oder einem transparenten festen Körper überzieht. Aus diesem Grunde erscheinen nasse Copien viel gesättigter in der Farbe, und auch durch Ueberziehen mit Harzlacken, Collodion u. s. w. lässt sich Aehnliches erzielen. Deshalb zeigen auch Positivpapiere mit transparenter glänzender Bildschicht (Collodion-, Albuminpapier u. s. w.) bei relativ geringer Menge färbender Substanz (Silberniederschlag) tiefe Schatten, während Papiere ohne solche Schichten sehr reichlich mit Farbtheilchen belegt sein müssen, damit sie eine ähnliche Sättigung aufweisen. Damit Copien auf sogen. „Mattpapier“ genügend Brillanz (Kraft) zeigen, muss in den Schatten derselben viel mehr Silber reducirt werden, als es bei den Glanzpapieren (Albumin-, Celloïdinpapier u. s. w.) nothwendig ist [Hübl[2])].

Deshalb müssen die Negative für Mattpapier durchschnittlich contrastreicher und viel kräftiger gedeckt sein als für Glanzpapiere. Jedoch lässt sich in vielen Fällen der Charakter der Copirpapiere auf chemischem Wege derartig ändern, dass man diese Erscheinung paralysiren kann[3]).

III. Wirkung des Sonnenspectrums auf verschiedene im Copirprocess verwendete Silberverbindungen.

Die Silberverbindungen verhalten sich sehr verschieden gegen das Sonnenspectrum, wie bereits im I. Bd., S. 49 und im III. Bd., S. 120 beschrieben wurde.

Beim Copirprocess auf Chlorsilber, sowie Silberalbuminat wirken insbesondere die blauen und violetten Strahlen (sowie Ultraviolett), und zwar auf Chlorsilberpapier vorzüglich die blauvioletten, auf gesilbertes Albuminpapier die hellblauen.

Die umstehende Tafel (nach Abney[4]) gibt ein übersichtliches Bild dieses Verhaltens der verschiedenen Silberverbindungen, sowohl bei der blossen Lichtwirkung

1) Ueber die Messung der von verschiedenen Copien reflectirten Lichtmengen stellte Ch. Jones Versuche an und fand, dass auch in diesem Falle es zweckdienlich ist, die Logarithmen der Lichtintensitäten in die Rechnung zu setzen (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 370), ähnlich wie dies bei den Negativen der Fall ist (s. Bd. II. S. 4).

2) Hübl, Der Silberdruck auf Salzpapier 1896. S. 3.

3) Dies geschieht durch Variation der Gradation der Copirpapiere (s. diese).

4) Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 5 und 226.

ohne Hervorrufung („directe Copien"), als unter Anwendung von entsprechenden Entwicklern (s. Fig. 1).

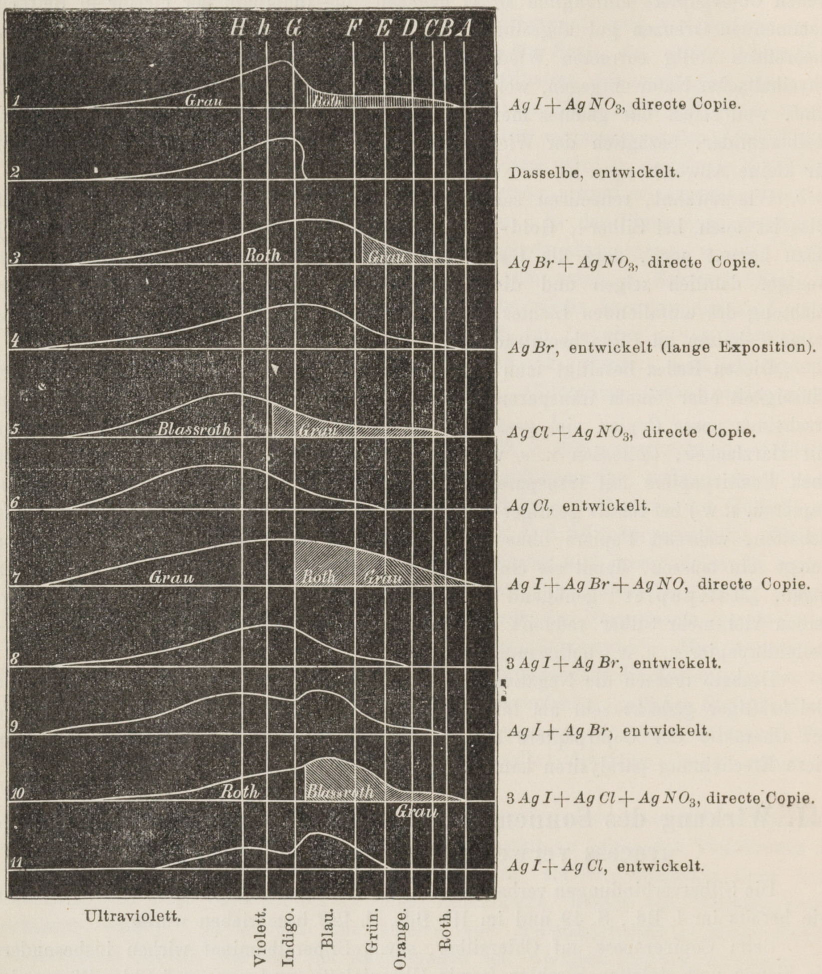


Fig. 1.

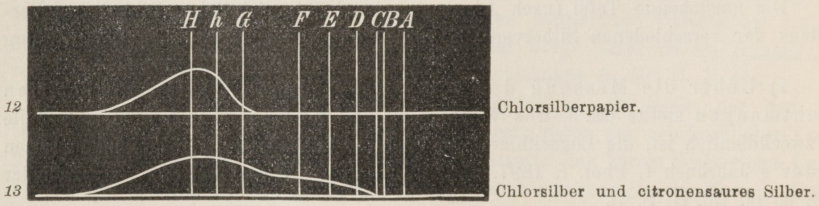


Fig. 2.

1 ist die directe Copie auf Jodsilber und Silbernitrat (NB. die Färbung erstreckt sich nur bei langer Lichtwirkung über Blau hinaus);

2 dasselbe, mit Hervorrufung (z. B. Eisenvitriol);
3 directe Copie auf Bromsilber und Silbernitrat;
4 Bromsilber (in Form von Emulsion);
5 directe Copie auf Chlorsilber und Silbernitrat (NB. bei kürzerer Lichtwirkung erstreckt sich die Färbung nur bis gegen *G*, wie in Nr. *12* gezeichnet ist);
6 Chlorsilber mit Entwickelung (in Form von Emulsion);
7 Jodbromsilber, directe Copie;
8 dasselbe, mit Hervorrufung (z. B. mit Eisenvitriol, im nassen Collodionprocess);
9 Jodbromsilber, mit grösseren Mengen Bromsilber; hervorgerufen;
10 Jodchlorsilber, directe Copie;
11 Jodchlorsilber, mit Hervorrufung.

Bei kurzer Lichtwirkung erkennt man leicht, dass für Chlorsilber und Silbernitrat (auf Papier) hauptsächlich das violette und ultraviolette Licht wirksam sind, welches letztere im Winter oder bei trübem Wetter geringe Intensität besitzt. Ist ausserdem noch citronensaures Silber zugegen, so wirkt auch das sichtbare Spectrum, besonders die blauen und grünen Strahlen, noch kräftig ein, obschon das Maximum der Wirkung den violetten Strahlen zukommt (Abney); dies geht aus den Curven (Fig. 2) *12* und *13* hervor.

12 Chlorsilber und Silbernitrat; directe Copie;
13 Chlorsilber und Silbercitrat (citronensaures Silber); directe Copie.

Die Folge dieses Verhaltens des „Chlorcitratpapieres“ (s. S. 14) ist nach Abney die, dass dieses im Winter rascher copirt als Chlorsilber-Albuminpapier. — Aehnlich verhält sich Chlorsilber-Silbertartratpapier, welches, ebenso wie das vorige, zu den wichtigsten Repräsentanten moderner Auscopirpapiere gehört.

FÜNFTES CAPITEL.

DIE PRAXIS DES VERGOLDENS, PLATINIRENS UND UNECHTEN TONENS DER SILBERCOPIEN.

I. Ueber die zum Tonen verwendeten Gold- und Platinsalze. — Chemische Vorgänge beim Verarbeiten der Gold- und Platintonbäder.

Bereits im Vorhergehenden (s. S. 9 und 24) wurde in Kürze angegeben, dass bei den Silber-Copirprocessen meistens Goldsalze oder Salze der Platinmetalle benutzt werden, um den Farbenton der Bilder zu verbessern und ihre Haltbarkeit zu erhöhen (sogen. „Tonen oder Schönen der Bilder"). Es handelt sich um eine Substituirung der Silbertheilchen des Bildes durch Gold oder Platin; dieser Process kann verschieden verlaufen, je nach der chemischen Zusammensetzung der Gold- und Platinsalze und deshalb müssen wir bei der Specialbeschreibung der Tonungsprocesse die in Betracht kommenden chemischen Eigenschaften dieser Körper näher betrachten, da sie für die Tonung aller verschiedenen Silberpapiersorten von Wichtigkeit sind.

A. Die zum Vergolden photographischer Silberbilder verwendeten Goldsalze. Auri- und Auro-Verbindungen.

Löst man Gold in Königswasser (d. i. ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure) auf, lässt einen Ueberschuss von Salzsäure vorwalten, dampft ein und lässt krystallisiren, so erhält man hellgelbe Nadeln von Chlorwasserstoff-Goldchlorid ($AuCl_3 \cdot HCl$), welche drei oder vier Molekel Krystallwasser enthalten. Dampft man aber die Lösung von Gold in Königswasser zur Trockene und erwärmt, um die Salzsäure zu verjagen, so entsteht rothbraunes, an der Luft zerfliessliches Goldchlorid ($AuCl_3$), welches beim Auflösen in Wasser mit zwei Molekeln Krystallwasser krystallisirt. Das braune Goldchlorid ist das verbreitetste und beliebteste Goldsalz für Tonungsprocesse. Es hält hartnäckig Spuren von Salzsäure zurück, soll aber für photographische Zwecke nicht allzu stark sauer sein[1]).

---

1) Derartige Lösungen können durch Eintragen geringer Mengen Calciumcarbonat (Kreidepulver) vom Säureüberschuss befreit werden. Der Ueberschuss von Kreidepulver kann abfiltrirt, aber auch in der Goldlösung belassen werden, da er im Goldtonbad nicht schadet.

Häufig stellen sich Praktiker Chlorgold selbst aus Dukaten her und belassen die kleine Menge Kupfer darin, weil letzteres unschädlich ist[1]).

Das Chlorgold bildet mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcadmium und anderen Chloriden Doppelsalze, welche gut krystallisiren und sich an feuchter Luft besser halten.

Das Natriumgoldchlorid ($AuCl_3 \cdot NaCl + 2H_2O$) wurde von Peligot (s. S. 9) in der Sitzung der Pariser Photographischen Gesellschaft vom 18. Mai 1855 als Tonungsmittel (statt Chlorgold) empfohlen, weil es nicht sauer reagire. Im Jahre 1860 befürwortete Fordos[2]) neuerdings das Natrium- und Kaliumgoldchlorid. — Das unter dem Namen „Goldsalz" im Handel vorkommende Präparat ist in der Regel eine Mischung von Natriumgoldchlorid mit überschüssigem Kochsalz mit sehr variablem Goldgehalt (Eder, 1. Auflage dieses Heftes. 1887), ja es kommen Goldsalzsorten vor, welche nur den dritten Theil der theoretisch richtigen Goldmenge enthalten (Lainer).

Da sich das Golddoppelsalz in Alkoholäther auflöst, nicht aber das überschüssige Chlornatrium (oder Chlorkalium), so kann man Beimengungen davon leicht nachweisen.

Kaliumgoldchlorid ($AuCl_3 \cdot KCl + H_2O$), von Fordos in die Photographie eingeführt (s. oben), bildet gelbe Krystalle, welche an der Luft unter Verlust des Krystallwassers verwittern. Das wasserfreie krystallisirte Kaliumgoldchlorid ($AuCl_3 \cdot KCl$), welches A. Lainer darstellte[3]), ist luftbeständig.

A. Lainer stellte den Goldgehalt der genannten Goldsalze tabellarisch zusammen. Bei chemisch reinen Produkten enthält:

1 g reines braunes Chlorgold ($AuCl_3$)	0,649 g Gold,
1 „ „ Chlorgold, krystallisirt ($AuCl_3 + 2H_2O$) . .	0,574 „ „
1 „ gelbes saures Chlorgold ($AuCl_3 \cdot HCl + 3H_2O$) . .	0,499 „ „
1 „ Chlorgoldkalium, wasserfrei ($AuCl_3 \cdot KCl$)	0,520 „ „
1 „ „ wasserhaltig ($AuCl_3 \cdot KCl + 2H_2O$)	0,475 „ „
1 „ Chlorgoldnatrium (Goldsalz) ($AuCl_3 NaCl + 2H_2O$)	0,494 „ „

Auch Calciumgoldchlorid[4]), Cadmiumgoldchlorid[5]) und ein Golddoppelsalz mit Aethylendiamin[6]) wurden vorgeschlagen, fanden aber keinen Eingang in die Praxis.

Auch Goldbromid oder das gut krystallisirende Kaliumgoldbromid[7]) sind für Tonbäder verwendbar[8]).

Ausser dem Goldchlorid [Aurichlorid ($AuCl_3$)] und seinen Doppelsalzen existirt noch eine andere chlorärmere Goldverbindung Goldchlorür = Aurochlorid ($AuCl$),

---

1) Jopp, Phot. Mitth. Bd. 20, S. 278.

2) Bull. Soc. franç. Phot. — Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 2, S. 153.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1891. S. 120. — Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissenschaften in Wien 1890.

4) Von Sutton in England im Jahre 1862 verwendet (Phot. Archiv 1863. S. 14). — Schnauss theilt mit, dass man es einfach durch Sättigen des sauren Chlorgoldes mit Kreide erhalten könne (Phot. Archiv 1863. S. 15), und diese mit Kreide neutralisirten Bäder fanden vielfach später Verwendung, wenn sie auch oft nur eine kleine Menge des Calciumdoppelsalzes (entsprechend der Menge der zur Absättigung gebrachten Salzsäure) enthielten.

5) Phot. Archiv 1869. S. 55.

6) Wurde von Dr. Lüttke & Arndt, Chemische Fabrik in Winterhude bei Hamburg, im Jahre 1897 in den Handel gebracht.

7) E. Krüss, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1887. S. 174.

8) Schnauss, Phot. Archiv 1877. S. 89.

welches bei Erhitzen von Goldchlorid auf 185 Grad C. entsteht, sich aber wahrscheinlich auch dann bildet, wenn Aurichlorid in verdünnten Lösungen mit schwachen Alkalien zusammen kommt, welche demselben einen Theil seines Chlorgehaltes entziehen und dabei die Lösung entfärben. Goldchlorid kann bei Einwirkung von Alkalien Goldchlorür geben, entweder unter Erzeugung von Hypochloriten oder von Chloraten (Mercier), nach der Gleichung

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{AuCl_3} + \underset{\text{Alkali}}{2KHO} = \underset{\text{Goldchlorür}}{AuCl} + \underset{\text{Alkalichlorid}}{KCl} + \underset{\text{Hypochlorit}}{KClO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

oder

$$3AuCl_3 + 6KHO = 3AuCl + 5KCl + \underset{\text{Chlorat}}{KClO_3} + 3H_2O.$$

In analoger Weise entsteht Kaliumaurochlorid = Kaliumgoldchlorür ($AuCl + KCl$); beide lösen sich in alkalischen Lösungen farblos auf, zersetzen sich aber mit Ueberschuss von Alkalien unter Ausscheidung eines dunklen Niederschlages von Aurooxyd, welches unbeständig ist.

1. Umsetzung der Goldsalze mit metallischem Silber.

Während Goldchlorid sich mit Silber in der Weise umsetzt (vergl. S. 24), dass 1 Atom Gold auf 3 Atome Silber kommen, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{AuCl_3} + \underset{\text{Silber}}{3Ag} = \underset{\text{Chlorsilber}}{3AgCl} + \underset{\text{Gold}}{Au},$$

vollzieht sich bei Anwendung von Goldchlorür der Process insofern günstiger, als die dreifache Menge Gold präcipitirt wird.

$$\underset{\text{Goldchlorür}}{AuCl} + \underset{\text{Silber}}{Ag} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Gold.}}{Au}.$$

Auf diese Rolle des Goldchlorürs hat zuerst Mercier[1]) mit Nachdruck aufmerksam gemacht, und diese Theorie wurde später ziemlich allgemein acceptirt.

Ueber die Reaction von Silbersubchlorid gegen Goldsalze vergl. S. 25.

2. Selbstzersetzung der Goldbäder. — Inactive Goldbäder.

So günstig die Chlorverbindungen des Goldes im Tonungsprocess wirken, so ungünstig verhalten sich in der Regel die Goldoxydverbindungen.

Das Gold bildet ein Oxyd von der Formel Au_2O_3 (Goldoxyd, Aurioxyd), welches im wasserhaltigen Zustande die Formel $= Au(OH)_3$ (Aurihydroxyd) besitzt. Es entsteht bei Einwirkung starker Alkalien auf Aurichloridlösungen, wobei die gelbe Lösung farblos wird. Der Ueberschuss der Alkalien bildet mit dem Aurihydroxyd Salze, in welchem das Letztere die Rolle einer Säure spielt. Diese Art von Alkali-Goldoxydsalzen leitet sich von der Metagoldsäure ($HAuO_2$), welche durch Wasseraustritt aus Aurihydroxyd entsteht: $Au(OH)_3 - H_2O = HAuO_2$) ab. Das Natriumsalz hat z. B. die Formel $NaAuO_2$ (Natriumaurat = Goldoxyd-Natron).

In ähnlicher Weise gibt Goldchlorür mit starken Alkalien: Aurooxyd = Goldoxydul, welches mit Alkalien eine Salzreihe (Aurite) bildet, welche leicht in metallisches Gold und Alkaliaurat sich zersetzt.

Stark alkalische Goldbäder zersetzen sich nach dem Mischen oft schon binnen 1 bis 2 Stunden, indem sich z. B. Natriumaurat bildet. Dieses Natrium- oder Kaliumaurat ist aber so beständig, dass es von metallischem Silber nicht zersetzt wird; daher kommt es, dass solche Bäder nicht mehr tonen, trotzdem sie Gold enthalten; man

1) Mercier, Virages et fixages. Paris 1892.

nennt solche Goldbäder „inactiv". Auf diese Thatsache hatten zuerst Davanne und Girard[1]) aufmerksam gemacht, was bereits in der ersten Auflage dieses Heftes (1887) erwähnt wurde; später machte P. Mercier Ausführungen in demselben Sinne[2]).

Natriumaurothiosulfat = unterschwefligsaures Goldoxydulnatron ($3 Na_2 S_2 O_3 + Au_2 S_2 O_3 + 4 H_2 O$), auch Sel d'or genannt, wurde von Fordos und Gélis (1843) entdeckt, von Fizeau zum Vergolden von Daguerreotypien (Compt. rendus 1840; Bd. 11, S. 629) eingeführt, während Le Gray (1850) dieses Salz zum Tonen von positiven Papierbildern in einer Verdünnung 1:1000 empfahl[3]) (vergl. Geschichte des Tonens von Papierbildern S. 6). Bereits Fordos und Gélis machten aufmerksam, dass saure Chlorgoldlösungen das Fixirnatron allmählich unter Schwefelausscheidung zersetzen, während bei den neutralen Doppelchloriden dies nicht der Fall sei. Da die fixirnatronhaltigen Goldbäder, wenn sie alt oder sauer waren, leicht Anlass zur Schwefelausscheidung und der damit verbundenen geringen Haltbarkeit der Papierbilder gaben, so gab man diese Tonungsart für Salz-, Arrow-root- und Albuminpapier in den sechziger und siebziger Jahren fast gänzlich auf, obschon man gegenwärtig sich genau überzeugte, dass frische und neutrale Aurothiosulfatbäder sehr haltbare Bilder geben und nur die Verwendung zersetzter derartiger Bäder die Methode in Misscredit gebracht habe. In den letzten Jahren kamen aber die fixirnatronhaltigen Goldbäder für Emulsions-Copirpapiere wieder in Gebrauch und sie sind auch ein Bestandtheil der Tonfixirbäder, welche stets Natriumaurothiosulfat enthalten, denn dieses Salz entsteht stets beim Zusammenkommen von Goldsalzen mit überschüssigem Fixirnatron.

3. Eintheilung der Goldtonbäder.

Es ist nicht gleichgültig, ob das Goldbad sauer, neutral oder alkalisch ist. Die verschiedenen Zusätze beeinflussen in hohem Grade die Farbe des Bildes und den Verlauf des Tonens. Man theilt deshalb die photographischen Chlorgold-Tonbäder am besten nach ihrer Reaction ein und schliesst an sie die Thiosulfat- und Rhodanbäder als selbständige Gruppen von Tonbädern an.

I. Saure Chlorgoldbäder aus käuflichem Chlorgold mit oder ohne weiteren Zusatz von Salzsäure[4]), greifen das Bild stark an (schwächen es) und geben rothe Farbentöne. Zusatz von schwächeren Säuren (z. B. Essigsäure) zu neutralen Goldbädern macht gleichfalls den Ton röther, greift aber das Bild weniger an. Die sauren Goldbäder sind die haltbarsten, aber wegen der unbeliebten rothbraunen Farbentöne am wenigsten in der Praxis verwendet.

II. Neutrale Chlorgoldbäder geben vortreffliche Farbentöne und arbeiten regelmässig. Sie sind sehr gut haltbar (wochenlang), wenn

---

1) Phot. Archiv 1864. S. 217.

2) Mercier, Virages et fixages. Paris 1891.

3) Le Gray, Traité pratique de photogr. sur papier et sur verre. Paris, Juni 1850.

4) Ein starkes, saures Goldbad ist z. B. 5 g Chlorgold, 1 Liter Wasser, einige Tropfen Salzsäure (Davanne und Girard, Bull. Soc. franç. 1855. S. 100). Es greift die Papierbilder stark an.

auch nicht in demselben hohen Grade, wie die sauren Bäder. Hierher gehört eine neutrale Auflösung von Kaliumgoldchlorid, oder mit Kreide neutralisirte Goldlösungen u. s. w.

III. Alkalische Chlorgoldbäder färben die Bilder mehr bläulichviolett als die neutralen Bäder. Die Haltbarkeit ist gering und schwankt je nach der Stärke des Alkalis in den Mischungsverhältnissen von 1 bis 2 Stunden bis zu einigen Tagen. Alle alkalischen Chlorgoldbäder werden mit der Zeit inactiv. Unter diese Gruppe fallen die beliebtesten Tonbäder für Albumin-, Salz-, Celloïdin- und Aristopapier (Borax-, Acetatgoldbäder u. s. w.). — Alle diese Goldbäder (Gruppe I bis III) enthalten kein Fixirmittel, weshalb die Fixirung in einer getrennten Operation nachfolgen muss.

IV. Thiosulfat- und Rhodangoldbäder enthalten neben der Goldverbindung auch ein Fixirmittel, z. B. Fixirnatron oder Rhodanammonium, so dass das Gold nicht mehr in Form von Chlorgold, sondern in dem durch diese Zusätze erzeugten Golddoppelsalze (Natriumaurothiosulfat oder Ammoniumgoldrhodanid) vorhanden ist. Stets ist aber ein Ueberschuss des Fixirmittels vorhanden, so dass neben dem Vergoldungsprocess zugleich ein partieller[1]) oder completer[2]) Fixationsprocess nebenherläuft.

Bei Rhodangoldbädern ist der Einfluss der sauren, neutralen oder alkalischen Reaction von geringem Einfluss auf Verlauf und Farbe der Tonung, während bei Thiosulfatgoldbädern die saure Reaction die Tonung beschleunigt, aber zugleich Schwefelausscheidung mit sich bringt, wodurch „Schwefelung“ der Silberbilder eintritt, welche den Keim des Vergilbens legt.

Diese Art von Goldbädern wurde in neuerer Zeit besonders für Emulsions-Auscopirpapiere zu sogen. combinirten Tonfixirbädern ausgearbeitet, bei welchen das Tonen und Fixiren in einem einzigen Bade erfolgt — zum Unterschiede von dem Tonen und Fixiren in aufeinander folgenden, getrennten Operationen.

Diese Eintheilung der Goldbäder nach ihrer Reaction rührt ursprünglich von Davanne und Girard her (Bull. Soc. franç. 1863—1864), und wurde in der 1. Auflage dieses Heftes vom Verfasser acceptirt; P. Mercier nahm sie (unter Anerkennung der Davanne-Girard'schen Priorität) in sein Werk: „Virages et fixages“, (Paris 1892) auf, und Prof. F. Schmid legte letzteres seinem Vortrage: „Ueber das Wesen des Tonens“ zu Grunde (Phot. Corresp. 1894. S. 251), wo derselbe auch die auf S. 46, Absatz 1 auseinandergesetzte, zuerst von Mercier festgestellte Rolle des Goldchlorürs in Goldbädern mit einbezog. Diese Ausführungen gingen als „Schmid'sche“ Theorie in E. Valenta's „Behandlung der für den Auscopirprocess bestimmten Emulsionspapiere“ (1896. S. 25 und 32) über. Wir wollen aber, auf Grund obiger Quellen-

1) Dies gilt von Rhodangoldbädern.

2) Dies gilt in der Regel von fixirnatronhaltigen Goldbädern.

nachweise, diese Theorie, die Mercier erweiterte, Davanne-Girard'sche Theorie des Tonungsprocesses nennen und bemerken, dass Valenta (a. a. O.) die Theorie der Rhodangoldbäder selbständig aufstellte.

Neutrale und alkalische Goldbäder (Kreidegoldbad, Borax- oder Acetatbäder u. s. w.) reagiren auf Silbersubchlorid sehr lebhaft (d. i. vor dem Fixiren der Chlorsilber-Auscopirpapiere), wirken aber auf das fixirte oder durch Reduction mit Entwicklern hergestellte metallische Silber wenig oder nicht tonend; wohl aber können fixirte Silberbilder mittels Rhodangoldbädern oder sogen. Tonfixirbädern (namentlich wenn sie Bleisalze, mit oder ohne Rhodanide, enthalten) getont werden. Citronensaure Silbersuboxydsalze (Argentocitrat) tonen in den Goldbädern wohl auch, aber trotzdem führt man mitunter durch kochsalzhaltige Bäder derartige organische Silbersubsalze in Silbersubchlorid über, weil man glaubt, regelmässigere Tonung zu erzielen.

Auch Platintonbäder wirken besser vor dem Fixiren der Silberpapiere, wenngleich auch nach dem Fixiren dieselben eine Reactionsfähigkeit aufweisen.

B. Principien der Herstellung neutraler Goldbäder.

Neutrale Goldbäder, welche in Concentrationen von $1/2$ bis 1 g pro 1 Liter sofort zum Tonen verwendbar sind, liefern die neutralen Golddoppelsalze (Kalium-, Natriumgoldchlorid u. s. w.). Sind die ursprünglich verwendeten Goldsalze aber sauer, oder befürchtet man, dass sie durch Verwendung sauer reagirender Papiere sauer werden könnten, so fügt man eine kleine Menge (z. B. 5 bis 10 g pro 1 Liter Goldbad) Calciumcarbonat (Kreide, $CaCO_3$) hinzu, welches jede Spur freier Säure neutralisirt, allmählich die Goldlösung entfärbt und wahrscheinlich Goldchlorür bildet, jedoch keine weiteren Zersetzungen mit sich bringt, wie dies bei deutlicher ausgesprochen alkalischen Substanzen der Fall ist; deshalb ist das Kreidegoldbad als Uebergang der neutralen zu den alkalischen Goldbädern zu betrachten. — Die Geschichte dieses Tonbades wurde auf S. 6 erwähnt; Detailvorschriften werden beim Albumin-Copirverfahren gegeben werden.

Das Kreidegoldbad soll filtrirt und dann verwendet werden, wenn es entfärbt ist, was in 6 bis 24 Stunden eintritt; es wird nach beendigtem Gebrauche wieder über die in der Vorrathsflasche befindliche Kreide gegossen und hält sich monatelang.

Baryumcarbonat (statt Kreide) sowie Magnesiumcarbonat[1]) geben weniger haltbare Goldbäder. Man kann auch andere unlösliche Metalloxyde (Zinkoxyd, Aluminiumhydroxyd) zum Neutralisiren und Entfärben von Goldchlorid verwenden und erhält brauchbare Tonbäder (Mercier), welche aber keinen Vortheil vor dem Kreidegoldbade voraus haben.

C. Princip der Herstellung alkalischer Goldbäder.

Versetzt man Goldchloridlösungen (z. B. in der Concentration 1:1000 bis 1:2000) mit alkalisch reagirenden Substanzen, so entfärben sie sich und liefern mehr oder weniger zersetzliche, jedoch gut tonende Goldbäder.

1) Vorgeschlagen von Ch. Seely (The Phot. Journ. London, 16. April 1886).

Chlorgoldbäder werden um so rascher entfärbt, je stärker alkalisch die zugesetzte Substanz ist, so ist z. B. pro 1 Liter einprocentiger Chlorgoldlösung 0,75 g Aetzkali, 2 bis 3 g Kaliumbicarbonat, 25 bis 30 g Natriumacetat nothwendig, um die Lösung zu entfärben; Magnesia wirkt rascher entfärbend als Kreide (Mercier). Es verlieren aber alkalische Goldbäder auch um so rascher ihre tonende Wirkung, „sie werden um so rascher inactiv“, je stärker alkalisch sie waren.

Aus diesem Grunde wendet man caustische Alkalien, sowie Aetzkalk nicht gern für alkalische Goldbäder an[1]), jedoch wird Hypochlorit in Form von Chlorkalk verwendet, welches die Haltbarkeit wesentlich verbessert. Die Chlorkalk-Tonbäder[2]) verdanken ihre alkalische Reaction dem in diesem Präparate vorhandenen Aetzkalk und sind (bei langsamerer Wirkung als alkalische Bäder ohne Hypochlorit) gut haltbar.

Auch Alkalicarbonat, wie Natriumcarbonat (Soda), Kaliumcarbonat (Pottasche), Lithiumcarbonat[3]) oder Bicarbonate, besonders Natriumbicarbonat[4]) im Goldbad tonen rasch und energisch; die Bäder entfärben sich schnell und halten sich nur einige Stunden lang; die Töne auf Albuminpapier sind mehr bräunlich.

Viel häufiger als Alkalicarbonate werden noch schwächer alkalisch reagirende Salze zu Goldbädern verwendet, nämlich Salze schwacher Säuren mit starken Basen, welche die Eigenschaft haben, beim starken Verdünnen mit Wasser sich zu spalten, zu „dissociiren“, indem in diesem Zustand der Dissociation ein Theil der Säuren und Basen frei nebeneinander existiren, z. B. gilt dies von Natriumborat (Borax), Natrium- und Calciumacetat, Phosphaten, Benzoaten u. s. w.

Diese Dissociationserscheinungen treten erst in starker Verdünnung deutlich zu Tage, und so erklärt es sich, dass concentrirte, z. B. einprocentige Chlorgoldlösungen sich mit Borax, Natriumacetat, Natriumwolframat nicht entfärben, sondern erst nach dem starken Verdünnen mit Wasser (z. B. auf 0,05 oder 0,1 Proc. Chlorgoldgehalt). Man nimmt in der Regel Lösungen von 1 Thl. Chlorgold auf mindestens 2000 Thl. Wasser und fügt dieser Goldlösung 1 Proc. Borax oder Natriumphosphat, oder 2 Proc. Natriumacetat zu.

Goldbäder mit Borax, Natriumacetat oder Gemischen von beiden sind die beliebtesten, sie geben mit Albumin- oder Salzpapier ohne Schwierigkeit braune bis violette Töne.

Natriumacetat in krystallisirtem Zustande reagirt neutral oder hält noch Spuren von Essigsäure und reagirt dann schwach sauer. Reagirt auch das Goldsalz noch etwas sauer, so resultiren keineswegs alkalische, sondern sogar schwach saure Bäder, welche in der Regel bräunliche und nur sehr schwierig purpurne oder violettschwarze Töne

---

1) Rhodangoldbäder sind gegen Alkalien beständiger, indem diese den Charakter dieser Bäder wenig ändern.

2) Eingeführt von Le Gray. Bull. Soc. franç. 1859. S. 12.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 433.

4) Bereits von Heywood (nebst Borax) im Jahre 1859 verwendet (The Phot. Journ. 1859); man nimmt von diesen Salzen ungefähr 0,2 bis 0,5 Proc. — Vergl. Dr. Stolze (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 431).

geben; aus diesem Grunde verwendet man geschmolzenes oder doppelt geschmolzenes Natriumacetat (essigsaures Natron), welches frei von freier Säure ist und sogar Spuren von Natriumcarbonat enthält, wenn die Hitze beim Schmelzen eine grosse war und Acetat (unter Bildung von Carbonat) zerstört wurde. Um aber eine schwach alkalische Reaction sicher zu erzielen, fügt man dem Acetatbade häufig Borax oder Natriumbicarbonat zu und erhält Bäder von sehr regelmässiger Wirkung.

Ein einfaches Goldbad mit Natriumacetat erhält man durch Auflösen von 20 g geschmolzenem Natriumacetat in 1 Liter Wasser und Hinzufügen von 40 bis 50 ccm Chlorgoldlösung (1:100). Das Bad soll mehrere Stunden bis 24 Stunden vor dem Gebrauche stehen; es kann mehrmals benutzt werden, wenn man es vor dem jedesmaligen Gebrauche mit etwas Chlorgoldlösung verstärkt.

Borax liefert sehr gute Goldbäder, welche rasch nach dem Mischen verwendbar sind, während Acetatbäder sich in der Regel erst nach mehreren Stunden entfärben. Ein sehr gutes Boraxgoldbad besteht aus 10 g Borax, 1000 ccm Wasser und 40 ccm Chlorgoldlösung (1:100), welches Bad sofort oder einige Stunden nach dem Mischen verwendbar ist.

Für Albuminpapier sind gemischte Acetat-Boraxgoldbäder sehr zu empfehlen (s. Goldbäder für Albuminpapier).

Weniger günstig wirkt Natriumphosphat (Binatriumphosphat), welches ähnlich dem Borax sich verhält[1]), aber mit kalkhaltigem Wasser starke Trübungen gibt, oder Trinatriumphosphat, welches vermöge seiner sehr stark alkalischen Reaction ähnlich wie Soda oder Aetznatron wirkt und die Bäder rasch inactiv macht, oder pyrophosphorsaures Natron, welches in seiner Wirkung dem Borax analog ist.

Ganz ähnlich wie Natriumacetat wirkt Calciumacetat, mit welchem sich sehr gute und haltbare Tonbäder für Albuminpapier herstellen lassen[2]), ferner Magnesiumacetat[3]), Baryum-, Strontium- und Zinkacetat[4]).

---

1) Für Albuminpapiere kann das Bad damit in ähnlicher Proportion zusammengesetzt sein, wie das Boraxbad (s. oben). — Für Aristopapier empfehlen Wellington und Ward (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 431) ein Bad von 8000 Thl. Wasser, 40 Thl. Natriumphosphat und 2 Thl. Chlorgold; das Bad hält sich nicht und muss sofort verwendet werden. Die Copien werden vor dem Vergolden gut gewaschen, nach dem Vergolden kommen sie in ein Kochsalzbad (1:20), werden gewaschen und fixirt.

2) Jeanrenaud, Bull. Soc. franç. 1862. Bd. 8, S. 318; Mercier, Virages et fixages 1892. S. 98; Hermitte, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 467, löst 1 g Chlorgold, 2000 Thl. Wasser und 28 g Calciumacetat, was ein vorzügliches Resultat gibt; Mercier (a. a. O.) nimmt doppelt so viel vom Calciumacetat.

3) Seely, The Phot. Journ. 16. April 1886.

4) Jeanrenaud, Mercier a. a. O.

Aehnlich wie die Acetate (essigsaure Salze) wirken die benzoësauren Salze (Benzoate), und zwar wirken Kalium-, Natrium-, Lithium- und Calciumbenzoat analog. Man achte darauf, dass die Benzoate des Handels bald sauer, bald neutral oder alkalisch reagiren, weshalb man im ersteren Falle mit Kreide (Mercier) oder wenig Aetzkali[1]) alkalisch machen soll, indem überschüssige Benzoësäure langsam und braun tonende Goldbäder gibt; man verwendet beiläufig 30 bis 40 g des Benzoates pro 1 Liter Wasser und circa $^1/_2$ bis 1 g Chlorgold.

Natriumanisat (anissaures Natron) gibt gut haltbare Goldbäder, z. B. 1 Liter Wasser, 30 g Natriumanisat und 1 g Chlorgold (Mercier, Virages et fixages 1892. S. 37 und 67).

Natriumsuccinat (bernsteinsaures Natron), sowie Natriumphtalat (phtalsaures Natron) geben gute Goldbäder (1 Thl. Chlorgold, 2 Liter Wasser, 30 g des Natriumsalzes). Auch Natriumpropionat und Natriumbutyrat sind mit ähnlichem Effect wie das Benzoat verwendbar[2]).

Wolframatbäder sind sehr lange haltbar. Mercier mischt 20 g Natriumwolframat, 1 g Chlorgold, 1 Liter heisses Wasser. Wird das Bad bei mässiger Wärme angewendet, so erhält man schwarze Töne, während in der Kälte die Farbentöne zuerst rosa, dann purpurfarbig werden[3]). Molybdänsaure Salze wirken ähnlich den wolframsauren Salzen.

Kleine Mengen Natriumsulfit entfärben Goldchloridlösung, grössere Mengen bewirken Reduction von metallischem Gold, weshalb dieser Zusatz bedenklich ist[4]). Diesen Zusatz hatte zuerst Wellington zu Tonbädern für Aristobilder behufs Vermeidung sogen. Doppeltöne empfohlen, aber dieser Zusatz direct zum Goldbade verzögert den Tonungsprocess; deshalb beschränkte er sich darauf, das Baden der Copien in einer zweiprocentigen Natriumsulfitlösung zu empfehlen, wonach man gut wäscht und im Tonfixirbade tont. Es eignen sich aber nur Tonfixirbäder ohne Rhodanid hierfür[5]).

Zusatz von Chloriden (Chlornatrium u. s. w.) zu den alkalischen Goldbädern circa 0,1 bis 1 Proc.) bewirkt langsames Vergolden, und man erzielt Bister- oder Sepiatöne mit Bädern, welche sonst violette Töne geben (z. B. Borax- oder Phosphatbäder). Tonfixirbäder (mit Rhodaniden oder Fixirnatron) werden durch Chloride in ihrer Wirkung nicht verzögert. — Bromide wirken noch kräftiger verzögernd auf den Ton, z. B. einige Tropfen Bromkaliumlösung in einem Kreidegoldbad bewirken das Entstehen von Sepiatönen, und es ist kaum möglich, violettschwarze Nuancen zu erhalten; ähnlich wirken Jodide, welche übrigens mit Goldsalzen gefärbte Fällungen geben (Mercier).

Chloraluminium wurde von Clemmons zum Goldbade für Salz- und Albuminpapier empfohlen[6]).

---

1) G. Bain, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 437.

2) Mercier, Virages et fixages. Paris 1892. S. 100.

3) Liesegang nimmt nur halb so viel vom Natriumwolframat als Mercier (Liesegang, Der Silberdruck 1884). — Vergl. auch Durand, Phot. Archiv 1873. S. 20.

4) Ein Goldbad aus 2 Thl. Goldchlorid, 40 Thl. Kochsalz, $^1/_2$ Thl. Natriumsulfit und 3800 Thl. Wasser gibt das Brit. Journ. of Phot. 1897. S. 434 an.

5) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 517.

6) 2 Thl. Chloraluminium, 8 Thl. Natriumbicarbonat und 580 Thl. Wasser nebst Zusatz von Chlorgold (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 468).

Uransalze[1]) im Goldbade dürften zuerst von Fischer Corlies in Philadelphia (1862) im Goldbade verwendet worden sein; er fügte Chloruran (gleichviel wie Goldsalz) zu. Häufiger wurde später Urannitrat verwendet, welches meistens sauer reagirt und dann den Effect von sauren Goldbädern erzielt; wird in stark alkalischen Bädern die saure Reaction der Uransalze getilgt, so ist wenig Wirkung von diesem Zusatz zu bemerken. Auch Kupfernitrat wurde beigemischt[2]).

D. Hyposulfit-Tonbäder,

das sind Gemische von wenig Fixirnatron mit Goldsalzen (s. S. 6) kamen ganz ausser Gebrauch; sie sind nur in den sogen. Tonfixirbädern mit grossem Ueberschuss von Fixirnatron (für Emulsionspapier) von nachhaltiger Bedeutung geworden (s. S. 48 und 57).

Zur Erhöhung der Haltbarkeit derartiger Bäder fügt man nicht selten Rhodanammonium oder ein anderes Rhodanid zu; sind diese Lösungen arm an Hyposulfit und Rhodanid, so wirken sie der Hauptsache nach tonend, können aber das Bild nicht ausfixiren, weshalb man derartige Bäder nicht in die Tonfixirbäder einreihen darf, obgleich nur die geringere Concentration der Salze sie von diesen unterscheidet.

Solche Hyposulfit-Tonbäder mit einem Gehalt an Rhodansalzen, welche noch ein separates Fixirbad brauchen, wendete z. B. J. B. Obernetter[3]) vor vielen Jahren gelegentlich seiner damaligen Versuche mit Chlorsilber-Collodionpapier an. Diese Goldbäder sind aber auch besonders reactionsfähig für Chlorsilbergelatine-Entwicklungsbilder, z. B. eine Mischung von A. 1000 Thl. Wasser, 40 Thl. Rhodanammonium, 30 Thl. Fixirnatron; B. 1000 Thl. Wasser und 1 bis $1^1/_2$ g Chlorgold, wobei B in A zu gleichen Theilen gegossen wird. Diese Tonbäder erfordern gutes Waschen der Silberbilder vor dem Tonen und gutes Fixiren nach dem Tonen in einem gewöhnlichen Fixirnatronbade und geben meistens mehr bräunliche Töne, während reine Rhodanbäder leichter violette Töne geben.

E. Rhodangold-Tonbäder.

Goldchloridlösung gibt mit einer Lösung von Rhodankalium oder dergleichen Rhodaniden einen rothen Niederschlag von Goldrhodanid oder Aurirhodanid $Au(CyS)_3$, welcher sich im Ueberschuss von Rhodankalium zu farblosem Kaliumaurirhodanid löst; das entstehende Doppelsalz hat wahrscheinlich die Formel $Au(CyS)_3 + KCyS$. Das Ammoniumrhodanid verhält sich ganz analog dem Kaliumsalz.

---

1) S. Heinlein, Photographikon 1864. S. 259; Burghess, Phot Archiv 1862. S. 176; Natman, Phot. Archiv 1867. S. 12.

2) Sternberg, Phot. Archiv 1870. S. 51.

3) J. B Obernetter's Goldbad mit geringem Fixirnatron-Rhodanidgehalt besteht aus: A. 1500 Thl. Wasser, 4 Thl. Fixirnatron, 40 Thl. Rhodanammonium; B. 2 Thl. Chlorgold, 1500 Thl. Wasser. Man mischt gleiche Theile A und B. — Die Copien müssen vor dem Vergolden mit Wasser und dann mit zweiprocentiger Kochsalzlösung gewaschen werden. Nach dem Tonen folgt ein Fixirbad 1:20.

Die farblose Kaliumaurirhodanidlösung beginnt auf Silbercopien anfänglich fixirend zu wirken, das Bild zum Verblassen bringend, aber alsbald stellt sich der Vergoldungsprocess ein, und das Bild wird bräunlich, dunkelbraun bis blauviolett und violettschwarz. Die Umsetzung des metallischen Silbers gegen Lösungen von Goldrhodanid geht nach der Gleichung

$$3\,Ag + Au(Cy\,S)_3 = Au + 3\,Ag\,Cy\,S$$

vor sich, wobei sich das Silberrhodanid in überschüssigem Rhodankalium auflöst (s. Fixirung).

Ausser dem Goldrhodanid existirt ein Goldrhodanür $= Au\,Cy\,S$ (entsprechend dem Goldchlorür), von der Formel $Au\,Cl$, welches gleichfalls lösliche Doppelsalze mit Rhodankalium oder Rhodanammonium bildet. Das Goldrhodanür entsteht beim Eintragen von Goldchloridlösung in siedende Rhodanammonium- oder Rhodankaliumlösung. Derartige Goldrhodanürlösungen setzen sich mit Silber nach der Gleichung

$$Ag + Au\,Cy\,S = Au + Ag\,Cy\,S$$

um, d. h. es wird auf je 1 Atom Silber dreimal mehr Gold präcipitirt als bei Anwendung von Goldrhodanidlösungen. Die Bäder tonen rascher und geben brillantere, dunklere Töne.

Auf derartige Rhodanürbäder machte zuerst Mercier (Virages et fixages 1893. S. 30) aufmerksam, Bühler[1]) stellte ein sehr wirksames Goldrhodanürbad mit Rhodankalium und Strontiumchlorid her, Lainer mit Rhodanammonium[2]) und Valenta[3]) führte die Theorie dieser Bäder weiter aus.

Das einfachste Rhodangold-Tonbad erhält man durch Vermischen einer Lösung von

Wasser	1000 Thl.,
Rhodanammonium . . .	15 bis 20 „
Chlorgoldlösung (1:100)	60 bis 100 „

Mitunter wird in älteren Vorschriften die Menge des Rhodanammoniums in obiger Vorschrift auf 100 g und die Menge der Chlorgoldlösung (1:100) auf 100 ccm erhöht, während in neuerer Zeit für gewisse Chlorsilbergelatine-Auscopirpapiere der Gehalt an Rhodanammonium im Gegentheil sogar noch mehr herabgesetzt wird, z. B. auf 4 g pro 1 Liter[4]).

Celloïdin- und Aristobilder werden in diesen Bädern anfangs gelbbraun und nehmen bald eine braunviolette Färbung an, welche sich im Fixirnatron nicht wesentlich verändert. Albuminbilder

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 216.

2) Phot. Corresp. 1896. S. 592.

3) Valenta, Behandlung der für den Auscopirprocess bestimmten Emulsionspapiere 1896. S. 30.

4) Bothamley, Tonbad der Ilford-Comp. (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 458).

werden darin schwefelgelb, und zwar um so rascher, je mehr Ueberschuss an Rhodanid zugegen ist; war die Einwirkung genügend lang (mindestens 5 Minuten), so ändert sich beim Fixiren die Farbe in Braun bis Violett. Fügt man gerade nur so viel Rhodanammonium zu, dass der rothe Goldrhodanürniederschlag sich auflöst und mischt Chlorammonium (2 Proc.) bei, so erhält man etwas regelmässiger wirkende Tonbäder, welche hübsche blauschwarze Töne geben, worauf Liesegang[1]), Mercier[2]) u. A. aufmerksam machten. Am regelmässigsten wirken allerdings Goldrhodanürbäder mit Chlorstrontium (s. S. 56), die blauschwarze Töne geben, während mit obigem einfachsten Rhodanbade auf Salzpapier (Harzpapier), Aristo- und Celloïdinpapier bei kürzerer Einwirkung bräunliche, bei längerer Dauer der Vergoldung violette Töne erhalten werden. Albuminpapier reagirt auf alle Arten von Rhodanbädern weniger leicht, als die genannten Arten von Copirpapieren.

Günstig sind Rhodangoldbäder mit Natriumacetat. Dieselben haben sich sowohl für Aristo- als Celloïdinpapier bestens bewährt und sind die beliebtesten Tonbäder für getrennte Tonung und Fixirung. Allerdings sind die Mischungsverhältnisse nicht dieselben, indem in der Regel für die Celloïdinpapiere des Handels ein Ueberschuss von Natriumacetat mit geringem Rhodangehalt[3]) besser tont, während bei Aristopapieren meistens das Umgekehrte der Fall ist; dies hängt wohl mit der Natur des Bindemittels, aber auch mit der angewendeten lichtempfindlichen Silberverbindungen zusammen, welche in beiden Fällen meistens verschiedene chemische Zusammensetzung aufweisen, jedoch trotzdem gegen Tonbäder sich nicht sehr auffallend verschieden verhalten.

Stellt man sich z. B. zwei Lösungen von geschmolzenem Natriumacetat (1:50) und Rhodanammonium (1:50), sowie eine Chlorgoldlösung (1:100) her, so mischt man

für Aristopapier:	100 ccm	Natriumacetatlösung (1:50),
	100 „	Wasser,
	20 „	Chlorgoldlösung (1:100) und
	200 „	Rhodanammoniumlösung (1:50);
für Celloïdinpapier:	100 „	Natriumacetatlösung (1:50),
	6 „	Chlorgoldlösung (1:100),
	25 „	Rhodanammoniumlösung (1:50).

Stets ist es empfehlenswerth, das Chlorgold mit dem Natriumacetat 24 Stunden stehen zu lassen, damit es Goldchlorür bildet, und dann erst die Rhodanlösung zuzusetzen.

Wichtig sind die fertig gemischten Kalium- oder Ammonium-Goldrhodanürbäder. Aristopapiere, namentlich Mattpapiere, sowie

1) Phot. Archiv, Novbr. 1867; Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 51.

2) Mercier, Virages et fixages 1892. I. S. 108.

3) Vermehrung des Rhodangoldgehaltes in derartigen gemischten Bädern macht den Farbenton mehr blauschwarz bis schwarz.

manche Arten von Celloïdinpapier mit dem Bühler'schen[1]) Kalium-goldrhodanür-Bade geben die besten Resultate, d. h. es lassen sich besonders schöne blauschwarze Töne (auch für Silberdiapositive) erzielen. Dieses Bad wird folgendermassen hergestellt:

In einem Kolben werden 280 ccm destillirtes Wasser auf 37 bis 38 Grad C. erwärmt und dann 5 g reines Chlorgold gelöst, dann 50 g Chlorstrontium zugesetzt, worauf der Kolben im Wasserbade auf 98 Grad C. erwärmt wird. Unterdessen löst man 12 bis 15 g Rhodankalium in 250 ccm destillirtem Wasser und erwärmt auch diese Lösung auf 98 Grad C., dann wird erstere Lösung in 4 bis 5 Portionen unter Umschütteln in die letztere gegossen, worauf man abkühlen lässt, filtrirt und mit 100 ccm Wasser nachwäscht. Das Filtrat wird in kleinen verkorkten Flaschen vor Licht geschützt aufbewahrt. Vor dem Gebrauche werden 5 bis 7 ccm dieser Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt und zum Tonen der Copien verwendet. Sehr zarte Copien erfordern schwächere Bäder als brillantere Bilder. Um damit dunkle Töne zu erzielen, muss man die Bilder so lange im Bade lassen, bis sie in der Durchsicht nahezu grau sind. Schliesslich wird mit Fixirnatron fixirt.

A. Lainer untersuchte die Principien der Ammoniumgoldrhodanür-Bäder[2]) und fand, dass die Quantität des Rhodanammoniums nicht gleichgültig ist. Er löst 2 g Rhodanammonium in 10 ccm Wasser, erwärmt bis zum beginnenden Sieden und fügt in kleiner Portion (à 3 bis 4 ccm) 30 ccm einer erwärmten einprocentigen Lösung von Lainer's Goldchloridkalium (oder ein entsprechendes, concentrirtes, anderes Goldsalz) zu; vor jedem erneuten Zusatz wartet man, bis die dunkelrothe Färbung (Goldrhodanid) beim fortgesetzten Erhitzen verschwindet (Uebergang in Goldrhodanür). Man lässt abkühlen und filtrirt; je mehr Rhodanammonium man verwendet, um so mehr Niederschlag entsteht. Die so erhaltene Ammonium-Goldrhodanürlösung ist farblos und haltbar; sie kann direct zu einer Rhodanammoniumlösung zugesetzt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht. — Zum Gebrauch mischt man 5 ccm dieser Goldrhodanürlösung mit 100 ccm einer fünfprocentigen Rhodanammoniumlösung. Das Tonbad gibt satt blaue Töne bis Neutraltintenton bei Celloïdinpapier.

Celloïdin-Mattpapiere neigen überhaupt bei der Anwendung der Rhodanürbäder mehr zu blauen Tönen, Gelatine-Mattpapiere (Stärkepapiere u. s. w.) zu schwarzen Tönen.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 216.

2) Phot. Corresp. 1896. S. 592.

Man hat die Rhodangoldbäder mitunter durch Ertheilung einer sauren Reaction [1], mitunter durch eine alkalische Reaction [2] in ihrer Wirkungsweise modificirt, jedoch übt diese bei solchen Bädern nur einen geringen Einfluss aus.

Alaunhaltige Rhodanbäder sind sehr empfehlenswerth für Gelatinepapiere (Aristopapier). Eine recht gute Vorschrift dieser Art ist:

A. 800 Thl. Wasser, 15 g Rhodanammonium, 15 g Alaun, 1 g Ammoniumcarbonat.

B. 1 Thl. Chlorgold in 600 Thl. Wasser.

Vor dem Gebrauch mischt man 1 Thl. von B in 2 Thl. von A. Die gewaschenen Copien werden hineingelegt; sie werden anfangs gelb, dann braun bis purpurbläulich, man bringt sie dann in ein Fixirbad (1:10).

Zusatz von Bleinitrat zum Rhodangoldbade befördert das Entstehen blauer Farbentöne auf Celloïdinpapier [3].

(Ueber Gemische von Rhodanid- mit Fixirnatron-Goldbädern s. S. 58).

Einfluss der Temperatur bei Goldbädern.

Die Temperatur des Goldbades hat grossen Einfluss auf den Tonungsprocess. Die beste Temperatur ist 15 bis 20 Grad C. Zu kalte Temperatur verlangsamt den Vergoldungsprocess und liefert bräunliche Töne, während bei etwas grösserer Wärme leichter violette Töne erzielt werden. Mitunter erwärmt man Goldbäder auf 31 bis 35 Grad C., wonach sie rascher wirken; alkalische Goldbäder verlieren aber beim Auskühlen ihre Kraft, und sie werden unthätiger als früher.

F. Tonfixirbäder.

Tonfixirbäder sind Gemische von Fixirmitteln (Fixirnatron, Rhodanammonium) mit Goldsalzen, nebst anderen Zusätzen, welche die Dunkelfärbung der Silberbilder begünstigen (insbesondere Bleisalze, organische Säuren, z. B. Citronensäure, Alaun).

Bei den Tonfixirbädern muss man verlangen, dass sie

1. hinlänglich viel Fixirmittel enthalten, welche die Fixation völlig bewirken;

---

1) Dr. A. Kurz säuert das Rhodangoldbad für Celloïdinpapier mit Citronensäure an: 1000 ccm Wasser, 6 g Alaun, 6 g Citronensäure, 24 g Rhodanammonium und 0,5 g Chlorgold (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 458).

2) Alkalische Rhodangoldbäder empfiehlt Mercier, und zwar: 30 Thl. Rhodanammonium, 0,3 g Chlorgold, 0,3 g Aetzkali und 1000 Thl. Wasser; das Bad kann sofort verwendet werden, hält sich lange Zeit, tont rasch bis blauschwarz; verdünnt man es mit 3 bis 4 Thl. Wasser, so ist es auch für stumpfe Papiere verwendbar. Es übt auch auf fixirte Albuminbilder eine tonende Wirkung. Ersetzt man das Aetzkali durch 5 Thl. Natriumcarbonat, so erhält man Purpurtöne (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 438).

3) Presnowsky und Hrdliczka, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 432.

2. dass sie hinlänglich Goldsalze enthalten, welche nicht allzu rasch tonend wirken sollen, damit der Fixirungsprocess nicht später zu Ende geführt werde, als der Vergoldungsprocess[1]);
3. dass neben der echten Goldtonung das Eintreten der unechten Schwefeltonung thunlichst vermieden werde.

In den Tonfixirbädern, welche Fixirnatron enthalten, ist das Goldsalz in Form von Natriumaurothiosulfat vorhanden. Wenn auch Rhodanide zugegen sind, so wirkt dennoch das stets beigefügte Fixirnatron als hauptsächlichstes Fixirmittel und bewirkt, dass Wasserzusatz das Rhodansilber nicht mehr auszufällen vermag.

Während sich Tonfixirbäder mit Fixirnatron allein[2]) herstellen lassen, ebenso wie in Gemischen desselben mit Rhodanammonium[3]) oder anderen löslichen Rhodaniden, ist dies mit Rhodaniden allein nicht möglich, weil ein einzelnes Rhodanbad überhaupt nicht völlig zu fixiren vermag (s. unten), es sei denn, dass man noch ein zweites Fixirbad folgen lässt.

Eine ganz besondere Rolle spielen die Bleisalze im Fixirbade; sie ertheilen demselben die Eigenschaft, die Silberbilder schön purpur-

---

1) Tonfixirbäder verwendet man mitunter ohne Rücksicht darauf, ob sie complet fixiren, sondern nur deshalb, weil man gewisse Tonungseffecte zu erzielen wünscht; in diesem Falle ist die Verwendung rasch tonender Bäder gerechtfertigt, selbst dann, wenn die Fixirung während der Zeitdauer der Tonung nicht völlig zu Ende geführt wird. In diesem Falle muss hinterher ein gewöhnliches Fixirbad (Fixirnatronlösung) folgen.

2) Es wurde anfangs dem Fixirbade etwas Chlorgold (1:1000) zugesetzt, und die Copien wurden hierin zugleich vergoldet und fixirt. Die Farbe des Bildes wird allmählich violett bis schwarz. Später fand man, dass die Verbesserung der Farbe nicht bloss von der Niederschlagung des Goldes herkomme, sondern zum Theil auch von der des Schwefels. Denn eine Mischung von Chlorgold und Hyposulfit enthält nicht bloss das unter dem Namen Sel d'or bekannte Doppelsalz von unterschwefligsaurem Goldoxydnatron, sondern auch tetrathionsaures Gold, welches mit der Zeit (unterstützt durch die saure Reaction des Chlorgoldes) Schwefel frei macht. Die Photographen entdeckten bald, dass dieses Goldbad in seiner Wirkung je nach seinem Alter variabel und in alten Bädern zufolge der Schwefelung unbeständig war (Hardwich, Manual d. phot. Chemie 1863. S. 198). Bilder, welche in gemischten Fixirnatronbädern vergoldet werden, sind einer raschen Veränderung (Vergilben) unterworfen, wenn das Bad alt und das unterschwefligsaure Natron zersetzt ist, Dagegen sind derartige vergoldete Bilder sehr dauerhaft, wenn das Bad frisch ist, und nach Carey Lea sollen dieselben sogar haltbarer sein, als Copien, welche zuerst vergoldet und dann getrennt fixirt wurden (Phot. Corresp. 1867. S 17), was später bestätigt wurde

3) Liesegang empfiehlt als combinirtes Ton- und Fixirbad eine Mischung von 800 Thl. Wasser, 25 Thl. Rhodanammonium, 250 Thl. Fixirnatron, 15 Thl. essigsaurem Natron mit 1 Thl. Chlorgold und 200 Thl. Wasser (Phot. Archiv 1868. S. 65). Es ist dies eines der ältesten Tonfixirbäder.

violett bis blauschwarz zu färben, und zwar mit so hübschen Farbennuancen, dass sie kaum hinter den Farbentönen der Goldtonung zurückstehen. Da diese Blei-Fixirnatrontonung unechtere Nuancen liefert als die wahre Goldtonung, so liegt in der Anwendung derselben eine Gefahr! Sind aber in derartigen Bädern auch Goldsalze vorhanden, so vollzieht sich eine haltbare Goldtonung. — Der Effect der Bleisalze ist derselbe, einerlei ob man Bleinitrat, Bleiacetat oder Bleicitrat u. s. w. nimmt. Sie bilden mit Fixirnatron zunächst unlösliches Bleithiosulfat, z. B.:

$$\underset{\text{Fixirnatron}}{Na_2 S_2 O_3} + \underset{\text{Bleinitrat}}{Pb(NO_3)_2} = \underset{\text{Bleithiosulfat}}{Pb S_2 O_3} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{2 Na NO_3},$$

welches sich im Ueberschuss des Fixirnatrons zu einem löslichen Doppelsalz: Natriumbleithiosulfat ($Pb S_2 O_3 + 2 Na_2 S_2 O_3$), auflöst. Auch der unlösliche Niederschlag von Bleirhodanid (aus Bleisalz + Rhodankalium) löst sich ebenso in Fixirnatron.

Die bleihaltigen Fixirbäder färben die Silberbilder unter Erzeugung von Schwefelsilber und Abgabe von etwas Schwefelblei[1]) in die Bildschicht; sind aber noch Goldsalze zugegen, so dominirt die reguläre Goldtonung.

Bleihaltige Goldfixirbäder scheiden beim Stehen im Laufe der Zeit einen schwachen Niederschlag aus, welcher hauptsächlich aus Schwefelblei besteht; war das Bad bereits zum Fixiren von Silbercopien benutzt, also silbersalzhaltig, so mengt sich dem Niederschlag auch Schwefelsilber bei, weil Schwefelblei bei Gegenwart von Silbersalzen sich in Schwefelsilber umsetzt.

Rhodansalze erhöhen die Haltbarkeit der bleihaltigen Tonfixirbäder, indem sie längere Zeit klar bleiben[2]); sie sind nicht unumgänglich für den Tonungsprocess nothwendig und bleiben häufig ganz weg, weshalb die einfachsten Tonbäder nur aus Fixirnatron, Bleinitrat und Chlorgold bestehen.

Z. B. besteht Valenta's Tonfixirbad aus:

Wasser	1000 Thl.,
Fixirnatron	200 „
Bleinitrat	10 „

Man fügt das Bleinitrat gelöst in wenig Wasser zuletzt hinzu und vermischt je 100 Thl. dieser Vorrathslösung mit 5 Thl. einer Chlorgoldlösung 1:100. Die Emulsionspapiere müssen gut gewaschen werden.

1) Valenta gab die Theorie der bleihaltigen Tonfixirbäder (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 461): Das Natriumbleithiosulfat zersetzt sich freiwillig unter Abscheidung von Schwefelblei ($\underset{\text{Bleithiosulfat}}{Pb S_2 O_3} + H_2 O = Pb S + H_2 S O_4$) und Schwefelsäure, letztere macht mit Thiosulfaten allmählich Schwefel frei.

2) Valenta, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 462.

bevor man sie in das Tonfixirbad gibt. In ganz frischen Bädern tonen die ersten Copien weniger hübsch, weshalb es sich empfiehlt, ein Ausschussbild darin auszufixiren, bevor man eine grössere Anzahl von Copien tont. Wenn das Bad anfängt, infolge starker Ausnutzung langsamer zu arbeiten und den Copien zweifarbige oder grünliche Töne gibt, so ist es zu beseitigen und durch ein neues zu ersetzen.

Auch die gemischten Fixirnatron- und Rhodanammoniumbäder arbeiten gut, jedoch ist zu grosser Gehalt an letzterem zu vermeiden, weil sonst die Gelatineschicht gelatinirter Papiere bei warmer Witterung aufgelöst wird.

Zur Herstellung von Thiosulfat-Rhodanidbädern [1]) kann man eine Vorrathslösung von 500 ccm heissem Wasser, 200 g Fixirnatron, 25 g Rhodanammonium, 40 ccm einer zehnprocentigen Lösung von Bleiacetat (Bleizucker) und 30 g Alaun anwenden. Die trübe Flüssigkeit klärt sich bald; man lässt absetzen und filtrirt. Vor dem Gebrauche mischt man 100 ccm dieser concentrirten Vorrathslösung mit 100 ccm Wasser und fügt 7 ccm einer Chlorgoldlösung (1:100) zu. Das Bad hält sich ziemlich lange. Im Sommer bei grosser Wärme hat es die Neigung, mit grünstichiger Nuance zu tonen, dagegen hilft Abkühlen oder Zusatz von einigen Tropfen starker Citronensäurelösung (1:2).

Zusatz von Säuren (Citronensäure, Weinsäure, Borsäure u. s w.) begünstigt die Energie der Goldbäder, was namentlich dann von Vortheil ist, wenn die Papiere an und für sich schwer tonen, jedoch bringen Säuren mit Fixirnatron die Gefahr einer Schwefeltonung mit sich, weshalb dieser Zusatz bedenklich ist. — Alaun, Chromalaun, wirkt nicht nur als Härtungsmittel für gelatinirte Papiere, sondern bewirkt (ähnlich wie Säuren) nicht selten ein rascheres Vergolden, aber auch allmähliche Schwefelausscheidung aus dem Fixirnatron [2]).

Bleisalze sind im Tonfixirbade keineswegs unerlässlich: man erhält auch ohne sie violette oder braune Töne, jedoch sind dann bläuliche

---

1) Nach Lumière's Vorschrift für Aristopapier (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 439).

2) Saure Tonfixirbäder sind folgende: Das häufig verwendete Dr. A. Kurz'sche Tonfixirbad besteht aus 2000 Thl. Wasser, 500 Thl. Fixirnatron, 55 Thl. Rhodanammonium, 15 Thl. Alaun, 15 Thl. Citronensäure, 20 Thl. Bleinitrat, 20 Thl. Bleiacetat, 0,8 g Chlorgold. Die Mischung trübt sich anfangs; man lässt sie 4 bis 5 Tage lang abklären und verwendet sie dann. — Gaedicke empfiehlt für Celloïdinpapier die Anwendung der schwachen Borsäure: 1000 Thl. Wasser, 30 g Borsäure, 200 Thl. Fixirnatron, 15 Thl. Bleinitrat, 20 Thl. Rhodanammonium, 0,3 Thl. Chlorgold. — Die Bilder dürfen keine Spur Säure enthalten, man muss deshalb mit ammoniakalischem oder sodahaltigem Waschwasser waschen. — Ein alaunhaltiges Tonfixirbad ohne Säure für Chlorsilbergelatinepapiere und Chlorocitratplatten gab Dr. Stolze an: 200 ccm Wasser, 35 g Fixirnatron, 9 g Chlornatrium, 0,1 bis 0,2 g Chlorgold, 4 g Alaun; man lässt 8 Tage abstehen.

Töne (wenigstens mit den meisten Emulsionspapieren) schwierig zu erhalten [1]).

Verbrauch an Tonfixirbad.

Man kann annehmen, dass für je 10 bis 15 Bogen Celloïdin- oder Aristopapier mindestens 1 Liter Tonfixirbad verbraucht wird (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 465).

Tonfixirbäder mit Thiosinamin und Chlorgold, sowie Platinsalzen wurden zuerst von F. Liard versucht und brauchbare Resultate erzielt [2]), jedoch gibt Thiosinamin auch ohne Goldsalze Tonbäder (s. weiter unten).

G. Platiniren der Salzpapiere und Emulsionspapiere zur Erzielung bräunlicher bis braunschwarzer Töne.

Während Goldbäder die Farbe der Silberbilder in warmes Braun bis Purpurviolett ändern, geben Platinbäder kalte, schwarze Nuancen, wie bereits vor 40 Jahren bekannt war (s. S. 9). Die in den fünfziger Jahren versuchte Platintonung mittels Platinchlorid lieferte jedoch ziemlich kraftlose Bilder, während erst das in neuerer Zeit [3]) (zufolge der Platinotypien in die Praxis eingeführte und daher leicht erhältliche) verwendete Kaliumplatinchlorür praktisch gut verwerthbare Bilder mit braunschwarzen bis reinschwarzen Farbentönen gibt.

Das Kaliumplatinchlorür kann aus chemischen Gründen nicht durch Platinchlorid [4]) oder seine Doppelsalze beim Platintonungsprocess ersetzt werden. Das Platinchlorid ($PtCl_4$) setzt sich nämlich mit dem Silber nach der Gleichung:

$$PtCl_4 + 4Ag = 4AgCl + Pt$$

1) Dr. Stolze's Tonbad ohne Bleisalze s. vorige Anmerkung. — Ein Tonfixirbad für sepiabraune Töne für Emulsionspapiere ist nach Valenta: 1000 ccm Wasser, 100 g Fixirnatron, 100 g Ammoniumacetat, 0,3 g Chlorgold.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S 433. — Liesegang tont mit 220 ccm Wasser, 10 g Thiosinamin und 0,2 g Chlorgold (Wiener Phot. Blätter 1897. S. 215).

3) Die erste Formel für Platintonung unter Anwendung des Platinchlorürs (Platinosalz) gab J. Reynold im Jahre 1886, und später (1888) schlug Lyonel Clark ein complicirtes Platintonbad mit Kaliumplatinchlorür, Kaliumoxalat und Phosphat vor (vergl. auch Stieglitz, Jahrbuch f. Phot. f 1890 S. 110), welches ursprünglich von Willis für seinen kalten Platin-Entwicklungsprocess vorgeschrieben worden war; später wurden die Vorschriften mit Kaliumplatinchlorür und anderen Platinmetallen (Iridium, Osmium, Palladium) weiter von Mercier (1889; Compt. rendus. Bd. 109, S. 949) u. A. ausgearbeitet und von verschiedenen Autoren auf einfache Formeln zurückgeführt, z. B. von Lyonel Clark (1889) selbst und von A. Stieglitz (1889) auf ein Gemisch von 1 g Kaliumplatinchlorür, 300 ccm Wasser und 5 bis 10 Tropfen Salpetersäure (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1890. S. 112 und 334).

4) Erwärmt man Platinchloridlösungen mit schwach reducirenden Substanzen (z. B. Tartraten, Hypophosphiten, Hydrochinon u. s. w.), so entsteht Chlorür, und das Bad wirkt ähnlich wie dieses, jedoch sind diese Processe schwer zu reguliren (Mercier, Virages et fixages. Bd. 2, S. 12).

um, während das Platinchlorür ($PtCl_2$) oder seine Doppelsalze sich nach der Formel

$$PtCl_2 + 2Ag = 2AgCl + Pt$$

zersetzen, d. h. ein und dieselbe Menge von metallischem Silber scheidet aus der Platinchlorürlösung die doppelte Menge Platin aus, als aus einer Platinchloridlösung, weshalb die Bilder in ersterem Falle ein satteres Schwarz annehmen.

Copien auf Silberpapier, welche hinterher platinirt werden, nennt man häufig „Silber-Platinbilder".

Werden die Silberbilder nur schwach platinirt, so wird die den Silberbildern eigenthümliche Farbe nur wenig gebrochen: die Bilder erscheinen röthlich bis gelblichbraun, je nachdem der Grundton der Farbe der Silbercopie nach dem Fixiren an und für sich ist, z. B. fördert Gelatine-Harzpapier mit sauren Fixirbädern das Entstehen röthlicher Töne, während Albumin die Nuance ins Gelb zieht.

Beim längeren Platiniren entstehen braune, dann braunschwarze Farbentöne, welche selten das tiefe Schwarz der Platinotypie erreichen, welches letzteres am ersten mit der Gold-Platintonung erreichbar ist. Zu lange Platinirung oder zu concentrirte oder zu stark saure Platinbäder liefern kraftlose, graue Bilder.

Die tonende Wirkung der Platinbäder auf Silbercopien wird durch saure Reaction sehr beschleunigt, neutrale Bäder wirken langsamer (event. nur bei etwas höherer Temperatur genügend energisch), während die alkalische Reaction der Platinlösung den Tonungsprocess noch mehr verzögert. Deshalb lassen sich auch die auf sauren Silberbädern gesilberten Salzpapiere oder analoge Papiere viel besser platiniren, als die mit ammoniakalischen Silberbädern präparirten Papiere; letztere nehmen Goldtonung sehr leicht, um so schwieriger aber Platintonung an, während bei sauren, haltbar gesilberten Salzpapieren das Gegentheil der Fall ist.

Celloïdin- und Aristobilder sind je nach ihrer chemischen Zusammensetzung mehr oder weniger der Platinirung zugänglich; während man bei Glanzpapieren gegenwärtig weniger Werth darauf legt, ist doch bei Mattpapieren besondere Rücksicht auf Erzielung platinschwarzer Töne zu legen.

Die sauren Platinbäder setzen die photographischen Silberbildern ziemlich gut, jedoch nicht complet, in Platinbilder um; legt man ein Stück des Bildes in starke Kupferchloridlösung[1]) (1:10) oder betupft es damit, so wird das völlig platinirte Bild wohl etwas, aber nicht in hohem Grade merklich blasser, während Silberbilder dadurch stark gebleicht werden.

I. Neutrale kochsalzhaltige Platinbäder geben mit Salz-, Harz-, Albumin-Mattpapieren braune bis schwarze Töne, falls man die Bäder genügend erwärmt, z. B. auf 30 Grad C. Unter diesen Umständen gibt ein Bad: 1000 Thl. Wasser, 1 Thl. Kaliumplatinchlorür, 10 Thl. Kochsalz, für Albumin-Mattpapier gute Resultate, während man bei den

1) Aehnlich wirkt Eisenchlorid oder Quecksilberchlorid.

leichter für Flüssigkeiten durchdringlichen Gelatine-, Harz-, Agar-Agar- oder Arrow-root-Papieren mit dem dritten Theil des Platinsalzes das Auslangen findet (Hübl).

II. Saure Platinbäder wirken rascher als neutrale, und zwar auf die meisten Arten von Salz- oder Emulsionspapier (besonders Celloïdin-Mattpapier). Sehr gebräuchlich ist das Ansäuern mit Salpetersäure, welche Säure schon bei der Platinverstärkung von Collodionnegativen (s. Bd. II, S. 275, Fussnote 6) früher sich bewährt hatte. Eine gute Vorschrift ist: 1 Thl. Kaliumplatinchlorür, 300 Thl. Wasser und 30 Tropfen (bis 6 ccm) concentrirte Salpetersäure; manche Papiere vertragen eine stärkere Verdünnung dieses Bades (zwei- bis dreifach).

Während Salzsäure an Stelle der Salpetersäure keineswegs besser wirkt[1]), ist Phosphorsäure[2]) von besonders gutem Effecte im Platintonbade, weil sie namentlich bei Celloïdin-Mattpapier die Weissen der Copien besser conservirt. Namentlich bei der combinirten Gold-Platintonung bringen diese Bäder grosse Vortheile mit sich. Man verwendet sie nach E. Valenta in Concentrationen von

Wasser	600 ccm,
Phosphorsäurelösung (Dichte = 1,120)	15 „
Kaliumplatinchlorür	1 g.

Auch Borsäure, dreiprocentig, bewirkt im Platinbade gutes, aber langsames Tonen (Mercier).

Organische Säuren wirken ähnlich (jedoch etwas langsamer) wie Mineralsäuren im Platintonbade, wobei zum Theile die Haltbarkeit der Bäder eine ebenso gute wie mit letzteren ist, zum Theil aber (besonders am Lichte) geringer ist. Befriedigend haltbare Bäder liefert Ansäuern mit Milchsäure[3]), Essigsäure[4]), Bernsteinsäure und Weinsäure (Mercier), Citronensäure[5]) u. s. w., oder Citronensäure mit Kochsalz, welche im Platinbade das Entstehen bräunlicher sepiaartiger Töne auf den meisten Aristopapieren begünstigen[6]), oder saures wein-

1) Grössere Mengen von Salzsäure im Platinbade (z. B. mehr als $^1/_2$ Proc.), schwächen die zarten Halbtöne der Bilder.

2) Die Ersten, welche Phosphorsäure ($^1/_2$ Proc.) in Kaliumplatinchlorürlösung empfahlen, waren Mercier (Compt. rend. 1889; Mercier, Virages et fixages, II. Theil 1893. S. 8), dann E. J. Wall (1895; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 520) und E. Valenta (Phot. Corresp. 1896; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 433); vergl. auch Winter, Phot. Notizen 1897. S. 55.

3) Besonders empfohlen von Mercier (Virages et fixages 1893. S. 10), nämlich 1 bis 2 g Kaliumplatinchlorür, 10 g Milchsäure und 1000 Thl. Wasser. — Ferner Duchochois (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 428); Wall (Jahrb. f. Phot. f. 1896. S. 520).

4) Mercier (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1891. S. 517).

5) Nach Mercier, James Brown (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 467).

6) Z. B.: 5 Thl. Kaliumplatinchlorür, 40 Thl. Citronensäure, 40 Thl. Kochsalz und 8000 Thl. Wasser (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 484).

saures Natron nebst Kochsalz[1]), Oxalsäure nebst Salzsäure[2]), Natriumbisulfat und Natriumbiphosphat (Mercier), welche sämmtlich stark sauer reagiren.

Auch Zusatz von Chloraluminium wirkt vermöge seiner sauren Reaction beschleunigend beim Platiniren und gerbt bei Gelatinecopien die Bildfläche. Valenta fand in diesem Sinne Bäder von 20 Thl. Chloraluminium, 3 bis 5 Thl. Kaliumplatinchlorür und 1000 Thl. Wasser günstig[3]).

Zusatz von neutralen Salzen, z. B. Boraxweinstein[4]), Kaliumoxalat[5]), erhält das Platinbad neutral und verlangsamt seine Wirkung.

Bromkalium als Vorbad für Platintonung bewirkt bedeutende Verzögerung der Tonung.

Mitunter färben sich beim lange andauernden Platiniren der Bilder die Weissen mehr oder weniger gelblich, was besonders bei Verwendung alter Silbercopien, welche schon schwer das Tonbad annehmen, eintritt; Salpetersäure im Platinbade befördert dieses Gelbwerden, weniger ist dies bei Phosphorsäure der Fall, während sich bei anderen Papieren am besten mässig erwärmte (30 Grad C.) neutrale Platinbäder (mit Kochsalzzusatz) bewähren.

Selbstzersetzung der Platinbäder.

Platintonbäder verlieren ihre Wirksamkeit (werden „inactiv") durch mannigfache Ursachen, z. B. Verunreinigung mit Fixirnatron. Aber auch bei grosser Reinlichkeit kann das Platinbad durch chemische Processe, welche in der Methode selbst begründet sind, unwirksam werden, z. B. enthalten Copirpapiere mit Silbertartrat oder Silbercitrat (Emulsionspapiere u. s. w.) diese schwer löslichen Salze in so beträchtlichen Mengen, dass sie durch das Waschwasser nicht entfernt werden, sondern (sei es als normale Salze oder als belichtete Silbersubsalze) in das Platinbad gelangen, worin sie sich mit dem Platinchlorür in Chlorsilber in das Platincitrat oder Platintartrat umsetzen, welches keine tonende Wirkung ausübt und sehr zersetzlich ist. Auch Silbercitrat, welches mit den Papieren in das Platinbad gelangt, kann Störungen in letzterem bewirken, indem es sich durch Ausscheidung von Chlorsilber trübt und durch Wechselzersetzung Platinnitrat bildet, welches geringere Haltbarkeit als das Chlorplatin besitzt, weshalb die Bäder bald unwirksam werden. Aus diesen Gründen badet man die copirten, gewaschenen Papiere in Lösungen, welche Chlornatrium oder analog wirkende Chloride enthalten, weil dann alle diese Silbersalze in die Chlorverbindung übergeführt werden, welche im Platinbade nicht stört; oder man vermischt das Platinbad selbst mit reichlichen Mengen Kochsalz, welches das Bad conservirt und den Tonungsprocess nicht verlangsamt.

---

1) Gastine (Bull. Soc. franç. 1890. S. 21; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 466); Brunel (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 439).

2) Namias, Moniteur de la Phot. 1897.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 516.

4) Von Dr. Just für seine Silbergelatinepapiere empfohlen (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 465).

5) Leeson (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 467).

Wall hält die Behandlung der Papiere nach dem Platiniren für wichtig; er wäscht gut mit Wasser, badet in Natriumcarbonatlösung und fixirt dann in kochsalz- und natriumsulfithaltigem Fixirnatronbade [1]).

H. Combinirte Gold-Platintonung zur Erzielung reinschwarzer oder blauschwarzer Töne.

Die Platintonung liefert meistens braunstichige oder grauschwarze Bilder, während Goldtonung violettschwarze liefert; combinirt man beide Methoden in der Weise, dass man zuerst den Vergoldungsprocess zur Hälfte durchführt, ihn dann unterbricht und die Tonung durch Eintauchen der Bilder in Platinbäder als Platintonung zu Ende führt, so erhält man schöne tiefschwarze Töne, wie wohl zuerst Hare (1890) angab [2]).

Am besten geschieht die combinirte Tonung von Salz-, Harz- und Emulsionspapier (z. B. Celloïdinmattpapier) in der von E. Valenta angegebenen Art. Man wäscht die Copien gut aus; Celloïdinmattpapiere werden in ein Vorbad von

Wasser	1000 Thl.,
Kochsalz	25 „
Natriumbicarbonat	5 „

gelegt, worin die Bilder gelbroth werden, worauf man abermals wäscht und dann in ein Boraxgoldbad (z. B. 0,3 g Goldchlorid, 10 g Borax und 1000 ccm Wasser) oder Borax-Acetatbad (z. B. 1000 Thl. Wasser, 10 g Borax, 10 g Natriumacetat und 0,3 g Chlorgold) taucht, worin die Tonung rasch von statten geht; darin verbleiben die Bilder nur kurze Zeit, bis der Ton purpurroth erscheint, wonach die Bilder kurz und kräftig abgespült werden und dann in dem Phosphorsäure-Platinbad (600 Thl. Wasser, 1 g Kaliumplatinchlorür und 15 Thl. Phosphorsäurelösung $d = 1{,}120$) während 10 bis 20 Minuten bleiben, bis der gewünschte Ton (bis Tiefschwarz) erreicht ist. Bleibt das Bild etwas länger im Goldbade, bis der Ton rothviolett erscheint, so bekommt es später im Platinbade einen kalten bläulichen Ton. Nach dem Platiniren werden die Bilder rasch in dreimal gewechseltem Wasser gewaschen und in Fixirnatron fixirt.

Für Harz- oder Salzpapier ist auch ein Salpetersäure-Platinbad (1 g Kaliumplatinchlorür, 500 ccm Wasser, 25 Tropfen Salpetersäure, 8 g Kochsalz) verwendbar, welches Bad man auf circa 30 bis 35 Grad C. anwärmt, damit es rasch und mit schwarzer Farbe tont.

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 520.
2) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1891. S. 516.

Nach dem Trocknen sehen die im Gold-Platinbad getonten matten Silberpapiere echten Platindrucken täuschend ähnlich.

Die combinirte Gold-Platintonung kann auch in der Form variirt werden, dass man zuerst ein Platinbad anwendet und dann erst mit einem Rhodangoldbade vergoldet, was zuerst Rhenanus, dann Lainer mittheilte[1]). Der Letztere variirte die Methode auch in der Weise, dass er die Copien (Mattcelloïdinpapier) wäscht, kurze Zeit im Borax-Acetat-Goldbade tont, bis die Farbe bräunlich wird, dann mit Wasser abspült und in ein Phosphorsäure-Platinbad (s. S. 65) bringt, bis die Farbe blauschwarz wird, dann wäscht, und in einem zehnprocentigen natriumsulfithaltigen Fixirbade fixirt, gut wäscht und in ein Rhodangoldbad (1000 Thl. Wasser, 100 Thl. Rhodanammonium, 0,2 Thl. Chlorgoldkalium) legt, worin sich die Weissen klären und die Farbe grauschwarz wird.

J. Palladium-, Iridium-, Osmium-, Rhodium- und Rutheniumsalze als Tonungsmittel.

Unter den sogen. Platinmetallen, welche Begleiter der natürlich vorkommenden Platinerze sind, finden sich mehrere, welche ähnlich wie Platin, praktisch als Tonbäder mit grösserem oder geringerem Erfolge versucht wurden, wenn sie auch in dieser Hinsicht weniger Bedeutung als Gold oder Platin erlangt haben.

Der erste, welcher Rhodium- und Iridiumchlorid zur Bildtonung versuchte, war Sellon[2]), und später griff namentlich Mercier diese Versuche wieder auf.

Chlorpalladium wurde wiederholt als Tonbad mit Zusatz von Salzsäure[3]), Citronensäure, event. überdies auch mit Kochsalzzusatz empfohlen[4]), und zwar vor dem Fixiren; der Ton wird sepiabraun.

A. Kelly und H. Humley führten das Kaliumpalladiumchlorür ($K_2 Pd Cl_4$) als Tonungsmittel von Sepia bis Schwarz ein, und zwar gemischt mit der je zehnfachen Menge von Kochsalz und Citronensäure[5]).

Nach Mercier tont Palladiumchlorür schnell schwarz[6]), dagegen wirken Rhodium- und Rutheniumsalze als Tonbäder für Silberbilder schlecht. Iridium-

---

1) Phot. Corresp. 1896; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 238.

2) Phot. Archiv 1864. S. 312. Sellon erhielt mit Rhodiumchlorid braune Töne, mit Iridium aber geringe Tonung, was mit den späteren Versuchen Mercier's nicht übereinstimmt, welcher mit Rhodiumnatriumchlorid schlechte gelbliche Töne, mit Iridiumkaliumchlorid (1,5 g desselben, 0,15 g neutrales Natriumtartrat und 100 ccm Wasser werden 2 Minuten gekocht, dann 400 ccm Wasser und 10 g Essigsäure zugefügt) aber violettschwarze Töne (ähnlich der Goldtonung) erhielt (Mercier, Virages et fixages 1893. Bd. 2, S. 19).

3) Fourtier (Phot. Nachrichten 1891. S. 332; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 448) wäscht Copien auf gesilbertem Salzpapier mit Wasser, badet in einprocentiger Sodalösung, wäscht mit Wasser und tont in einprocentiger Chlorpalladiumlösung, die etwas Salzsäure enthält.

4) Edwards, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 484.

5) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 432.

6) Mercier mischt 2 Thl. Palladiumchlorür, 2 Thl. Chlornatrium, 1000 Thl. Wasser und 20 Thl. Essigsäure („Virages et fixages“).

bäder wirken analog den Goldbädern, und Osmiumsalze[1]) tonen mit sepiabrauner Farbe.

K. Schwefeltonung. Tonbäder ohne Gold oder andere Edelmetalle,

Tonbäder für Silbercopien ohne Gold.

I. Schwefeltonbäder. Gelegentlich der geschichtlichen Schilderung des „Schönens“, „Tonens“ oder „Dunkelfärbens“ der Silberbilder (s. S. 5) wurde erwähnt, dass die sogen. „Schwefeltonung“ älter ist, als die Goldtonung, dass aber ihre Unbeständigkeit schon vor 40 Jahren bekannt war. (Ueber Haltbarkeit der Silbercopien s. weiter unten.)

Trotzdem tauchten später verschiedene Varianten von Vorschriften oder Präparaten zur Schwefeltonung auf, welche meistens von Händlern mit photographischen Chemikalien stammten und die Ersparniss der theuren Goldpräparate im Auge hatten, ohne aber auf die enorm wichtige Haltbarkeit der Copien Rücksicht zu nehmen.

Als die Emulsions-Auscopirpapiere um das Jahr 1890 an Verbreitung enorm gewannen und der günstige Einfluss von Blei- und Alaunsalzen auf den Tonungsprocess mit goldhaltigen Tonfixirbädern bekannt wurde, beobachtete man neuerdings die Thatsache, dass die erstgenannten Salze auch bei Abwesenheit von Gold die Silbercopien dunkel färben, was bezüglich der bleihaltigen Fixirnatronbäder übrigens schon viele Jahre lang (s. S. 5) bekannt war.

Henry Newton beschrieb im „American Annual of Phot. for 1892“. S. 43 ein Tonfixirbad ohne Gold, bestehend aus 10 Thl. Wasser, 3 Thl. Fixirnatron, gemischt mit 16 Thl. Wasser, 1 Thl. Bleinitrat und $^3/_4$ Thl. Alaun[2]), und im Jahre 1895 tauchten Geheimmittel auf, welche unter verschiedenen Namen theuer verkauft wurden, aber nach Valenta's Analyse nichts anderes als citronensaures und weinsaures Blei in Form eines weissen Pulvers waren, wovon man 1 Proc. zum Fixirbade gab; ja sogar Schwefelammonium wurde als Geheimmittel unter dem Namen „Thiotone“ verkauft, um die fixirten Bilder dunkel zu färben[3]).

Alle diese Schwefel-Tonungsmittel, bei welchen Bleisalze im Fixirnatron eine der echten Goldtonung täuschend ähnliche Färbung auf Emulsionspapieren hervorbringen, geben unhaltbare Töne (besonders bei kurzem Fixiren) und sind verwerflich.

Aber auch bei Abwesenheit von Bleisalzen kann das Fixirnatron in einen Zustand der allmählichen Zersetzung gebracht werden, in welchem es Silberbilder durch Bildung von Schwefelsilber dunkel färbt Da die unterschweflige Säure eine sehr schwache Säure ist, so wird sie schon von verhältnissmässig schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Borsäure ausgetrieben und zerfällt dann unter allmählichem Ausscheiden von Schwefel und Schwefeldioxyd ($H_2 S_2 O_3 = S + SO_2 + H_2 O$). Aehnlich wirkt Alaun ($3 Na_2 S_2 O_3 + Al_2 (SO_4)_3 = Al_2 O_3 + S_3 + 3 SO_2 + 3 Na_2 SO_4$). Der im

1) Mercier empfiehlt: 1,5 g Ammonium-Osmiumchlorür, 0,1 g Kaliumosmiat, 15 g Essigsäure, 1 Liter Wasser (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1891. S. 517) oder Zusatz von Natriumchlorat, Natriumsuccinat und Bernsteinsäure (Mercier, Virages et fixages 1893. Bd. 2, S. 19).

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 464. — Aehnliche andere Vorschriften dieser Art s. Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 434.

3) Phot Corresp. 1895. S. 8; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 485.

status nascendi ausgeschiedene und auf das Silberbild wirkende Schwefel bildet schwarzes Schwefelsilber, welches das Bild dunkel färbt, jedoch unbeständig ist, weil es an Luft und Licht allmählich vergilbt. Deshalb ist die Schwefeltonung, welche ganz hübsche Farbennuancen gibt, für die Haltbarkeit der Bilder ein sehr gefährlicher Feind.

Da nun die Fixirbäder, welche mit Citronensäure, Essigsäure u. s. w. angesäuert sind, oder solche, welche alaunhaltig sind, leicht Anlass zur Schwefeltonung geben, so soll dieser Zusatz vermieden werden.

Sehr gefährlich für die Haltbarkeit der im Tonfixirbade getonten Silberbilder ist der Umstand, dass alte, vielfach gebrauchte Bäder trotz ihres gesunkenen und erschöpften Goldgehaltes noch immer die Bilder schön purpurschwarz (durch Schwefeltonung) färben und die Bilder dann den Keim des raschen Verderbens in sich tragen; ebenso schädlich ist mangelhaftes Fixiren durch Erschöpfen des Fixirnatrongehaltes. Unachtsame Operateure oder Ungeübte erzielen deshalb häufig mit gemischten Tonfixirbädern vergängliche Copien, welche diese Methode in Misscredit brachten, obschon diese Art der Tonung sehr haltbare Bilder gibt, wenn man die Tonfixirbäder nicht ungebührlich ausnutzt.

Echt vergoldete Silberbilder unterscheiden sich gegenüber den durch Schwefeltonung gefärbten Silberbildern nicht nur durch ihre grössere Haltbarkeit im Laufe der Monate und Jahre, sondern auch durch ihre grössere Beständigkeit gegen chemische Agentien: Ozon greift z. B. gut vergoldete Silbercopien mässig an, während die schwefelgetonten Bilder (ohne Gold) rasch zerstört werden (Valenta). Kaliumbichromathaltige Fixirnatronbäder schwächen gut vergoldete Bilder mässig, während solche ohne Gold darin stark (bis zum völligen Verschwinden) angegriffen werden (Pabst). Auch wirkt saurer Kleister[1]) im Laufe der Wochen viel stärker vergilbend auf Silberbilder ohne Gold als auf vergoldete Copien.

II. Eine andere Gruppe goldfreier Tonbäder für Silbercopien besteht in der Verwendung verschiedener Metallsalze, z. B. gibt Wismuthnitrat nach Balsamo[2]) den Albuminbildern einen angenehmen, braunen Ton, was Mercier unter Anwendung eines Bades von 1 Liter Wasser, 20 g Wismuthnitrat und 100 ccm Essigsäure bestätigte[3]). — In ähnlicher Weise wirkt auch ein Gemisch von Chlorcobalt- und Calciumacetatlösung, jedoch muss das Gemisch mehrere Tage lang auf die Silberbilder einwirken[4]).

Quecksilberchlorid führt die Farbe kräftig copirter und vergoldeter Bilder in einen carminrothen Ton über.

Thiosinamin gibt auch ohne Goldsalze nach gewissen Zusätzen eine Dunkelfärbung der Aristopapier-Copien, aber die Farbentöne sind nicht hübsch[5]).

Thiosinamin (5 Thl.) gemischt mit Urannitrat (1 Thl.) und Wasser (500 Thl.) ertheilt Celloïdin- und Mattpapieren einen ausgesprochenen Röthelton, welcher durch nachheriges Behandeln mit dem bleihaltigen Tonfixirbade in ein tiefes Sepiabraun übergeführt werden kann (E. Valenta[6]).

---

1) Z. B. absichtlich mit Essigsäurezusatz gesäuerter Stärkekleister.
2) Vergl. Phot Archiv 1892. S. 354.
3) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 468.
4) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 468.
5) Liard, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 433.
6) Phot. Corresp. 1894. S. 118; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 490.

SECHSTES CAPITEL.

DIE PRAXIS DES FIXIRENS DER SILBERBILDER.

Chemische und physikalische Vorgänge beim Fixiren von Silberbildern.

Die Copien auf Silberpapieren müssen von den unzersetzten lichtempfindlichen Salzen befreit und dadurch gegen weitere Einflüsse des Lichtes beständig gemacht („fixirt") werden. Das Fixirmittel darf auf dem Bilde keinen Stoff zurücklassen, der die Bildbestandtheile im Laufe der Zeit zersetzt oder ausbleicht, ferner soll es nur auf die nicht im Lichte veränderten Theile einwirken und die Bildstellen nicht oder nur in geringem Grade beeinflussen, so dass die Gradation annähernd erhalten bleibt.

Als Fixationsmittel dienen Lösungsmittel für Chlorsilber und für etwa vorhandene andere, in reinem Wasser unlösliche Silbersalze, und zwar vor allem das Natriumthiosulfat (Fixirnatron, unterschwefligsaures Natron, Natriumhyposulfit, in England kurzweg „Hypo" genannt) $= Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2 O$, welches sein Krystallwasser (das beiläufig die Hälfte seines Gewichtes ausmacht) durch mässiges Erhitzen verliert, ein geringeres Volumen einnimmt und bei gleichem Gewichte doppelt so wirksam ist; es kommt seit 1893 in den Handel (durch die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Dr. Andresen, 1893), wird jedoch im positiven Copirprocess wegen seines höheren Preises wenig verwendet.

Das Fixirnatron ist das einzige Fixirmittel, welches sich im Positivprocess auf Auscopirpapier in der Praxis bewährt hat. Man löst 1 Thl. Fixirnatron in 10 Thl. Wasser, welche Concentration in der Praxis sich am besten, sowohl für Albuminpapier, Salzpapier als Emulsionspapier bewährt hat[1]).

1) In früheren Jahren wählte man die Concentration der Fixirnatronbäder stärker, nämlich 1:5, weil man auf Grund der Versuche von Davanne und Girard (1859 und 1860; zusammengestellt in ihrem Werke „Recherches théoriques et pratiques sur la formation des épreuves photographiques positives. Paris 1864") und ihrer Schluss-

100 ccm einer Fixirnatronlösung (1 : 10) vermögen ca. 4 g Chlorsilber aufzulösen[1]), jedoch darf man in der photographischen Praxis die Fixirbäder niemals dem Sättigungspunkte nähern, um der Gefahr mangelhafter Fixirung auszuweichen, sondern man soll diese Bäder nicht einmal zur Hälfte ausnützen. Demzufolge kann man pro 100 ccm Fixirnatronlösung (1 : 10) nicht mehr als einen Bogen (45 × 57 cm) gesilbertes Papier fixiren, d. h. man rechnet pro Bogen Silberpapier je 10 g Fixirnatron. Diese Zahl[2]) ist jedoch eine Minimalzahl, und man soll bei dem billigen Preise des Fixirnatrons mit diesem Salze nicht sparen, sondern pro Bogen gesilbertes Papier 50 g Fixirnatron (oder ½ Liter Fixirbad 1 : 10) rechnen.

Werden zu viele Bilder im Bade fixirt, oder verwendet man altes Fixirnatron, so werden die Bilder unhaltbar und vergilben beim Aufbewahren.

Das Chlorsilber löst sich in Fixirnatron unter Zersetzung, indem sich Doppelsalze von Natriumthiosulfat mit Silberthiosulfat bilden. Bei Ueberschuss von Fixirnatron entsteht ein Doppelsalz von Natriumsilberthiosulfat, welches zwei Molekel des ersteren neben einem Molekel des letzteren enthält ($Ag_2 S_2 O_3 + 2 Na_2 S_2 O_3 + 2 H_2 O$) und in Wasser leicht löslich ist. Bei Gegenwart von wenig Fixirnatron bildet sich ein anderes Doppelsalz von Natriumsilberthiosulfat, welches gleiche Molekel beider Salze enthält ($Ag_2 S_2 O_3 + Na_2 S_2 O_3 + H_2 O$) und schwer im Wasser löslich ist. Deshalb wird bei Ueberschuss von Fixirnatron leicht alles Silbersalz gelöst und beim Auswaschen vollständig entfernt, nicht aber in verdünnten oder alten Fixirbädern. Bleibt im Bilde Silberthiosulfat oder sein Doppelsalz zurück, so vergilben die Weissen, indem das Salz sich von selbst (besonders aber im Lichte) verändert und Schwefelsilber gibt[3]); später werden auch die dunklen Bildstellen zum Vergilben gebracht.

---

folgerungen damit eine besonders vollkommene Fixirung in 10 bis 15 Minuten (bei Albuminpapier) erzielen wollte. Die Erfahrungen der Praktiker, sowie neuere analytische Versuche von Haddon und Grundy (Brit. Journ. of Phot. 1897. S. 474) zeigten, dass sich dasselbe mit zehnprocentigen Bädern in 10 Minuten erreichen lässt, somit grössere Concentration überflüssig ist; sogar Fixirbäder 1:20 sind noch zulässig, und bei gewissen Sorten von Papieren, deren Halbtöne stark angegriffen werden, sind so schwache Bäder sogar am Platze. Unnöthig starke Bäder bringen mitunter Nachtheile (Blasenziehen der Schicht, Schädigung der Brillanz des Bildes u. s. w.) mit sich.

1) Concentrirtere oder verdünntere Lösungen besitzen ein ihrer Concentration proportionales Lösungsvermögen.

2) Dieselbe Zahl nehmen Robinson und Abney an (Art and Pratice of Silverprinting. S. 93).

3) Davanne und Girard, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 316. Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 351.

Alte Fixirbäder oder solche, welche der Sättigung durch gelöste Silbersalze nahe sind oder solche, welchen Säuren zugefügt wurden, zersetzen sich allmählich unter Schwefelausscheidung; dadurch wird der Keim zum Vergilben der Copien gelegt, selbst wenn sie anfangs einen hübschen Farbenton zeigen.

Da kalte Fixirbäder, welche dem Gefrierpunkt nahe sind, das Chlorsilber schwer auflösen, so soll deren Temperatur durchschnittlich nicht unter 17 bis 20 Grad C. sein, wenn man einer vollkommenen Fixirung sicher sein will.

Gewöhnlich nimmt man an, dass metallisches Silber in Fixirnatronlösung unlöslich ist; dies ist jedoch nicht streng richtig, denn starke Fixirnatronlösung vermag nach mehrtägiger Einwirkung kleine Mengen von metallischem Silberpulver aufzulösen (Sexton, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 489), jedoch erfolgt diese Abschwächung nur bei Luftzutritt (Haddon und Grundy, Eder's Jahrbuch f. Phot f. 1897. S. 415), indem wahrscheinlich zuerst Schwefelsilber entsteht, welches sich durch den Luftzutritt zu Silbersulfat oxydirt, das im Fixirnatron löslich ist (Haddon und Grundy). Aus dieser Thatsache erklärt es sich, dass Silbercopien in concentrirten Fixirbädern bei sehr langer Einwirkung allmählich an Kraft verlieren, weshalb man in der Praxis die Fixirdauer längst auf 10 bis 15 Minuten erfahrungsgemäss beschränkt. — Zusatz von gewissen sauerstoffreichen Substanzen (z. B. Bichromate) befördert die auflösende Wirkung des Fixirnatrons aber so enorm, dass die Silberbilder stark geschwächt oder sogar ganz aufgelöst werden können (s. S. 72).

Ueber das Waschen der fixirten Bilder, sowie über chemische und physikalische Hilfsmittel zur Eliminirung der letzten Spuren von Fixirnatron s. S. 92.

Zusätze zum Fixirnatronbade.

Fast allgemein verwendet man das Fixirnatron in neutralem Zustande, ohne weitere Zusätze. Zusatz von Säuren wird im Allgemeinen sorgfältig beim Copirprocess, nsbesondere beim Albumin-, Celloïdin- und Aristocopirverfahren vermieden, weil sie das Fixirnatron zersetzen und die Haltbarkeit der Copien gefährden [1]).

Dagegen hat der Zusatz von alkalischen Substanzen zum Fixirbade Anwendung in der Praxis gefunden, da dieser Zusatz eine etwaige saure Reaction des Fixirbades, welche zur Bildung von Schwefelsilber Veranlassung geben könnte, entfernt und

1) Die saure, alkalische oder neutrale Reaction des Fixirbades übt einen Einfluss auf die Farbe des Bildes. Es war schon Blanquart bekannt, dass angesäuerte Fixirnatronbäder dem Bilde (auf Salzpapier) intensive violette oder schwarze Farbe ertheilen (z. B. Essigsäure), während einige Tropfen Ammoniak den Farbenton ins Röthlichbraune verwandeln (s. S. 5). Die Säuren zersetzen das Fixirnatron unter allmählicher Ausscheidung von Schwefel und bewirken sogen. „Schwefeltonung“ der Copien (s. S. 67). Saure Sulfite (z. B. Natriumbisulfit) machen das Fixirbad ohne Zersetzung sauer und beeinflussen aber trotzdem die Farbe der Copien, was man z. B. beim Arbeiten mit Harzpapier benutzt; weil neutrales Natriumsulfit mit Säuren zunächst saures Sulfit gibt, welches das Fixirbad nicht zersetzt, kann neutrales Sulfit als conservirender Zusatz für Fixirbäder, in welchen saure Papiere fixirt werden sollen, dienen (s. S. 66 und 72).

günstig gegen das Blasenziehen des Albuminpapieres wirkt. Von derartigen Substanzen empfiehlt sich am besten Zusatz von etwas Ammoniak[1]), z. B. $^1/_2$ Proc., so dass das Fixirbad danach riecht. Aehnlich wirkt Ammoniumcarbonat[2]). Natriumcarbonat[3]), Natriumbicarbonat[4]), kleine Mengen Aetzkali[5]) werden jedoch nur selten angewendet. Mercier fügt 5 Proc. Natriumsulfit dem Fixirbade für Papierbilder zu, da es stets schwach alkalisch reagirt und etwa vorhandene Säuren abstumpft, ohne einen Schwefelniederschlag zu geben[6]); später empfahl Mercier den Zusatz von Ammonium- oder Natriumacetat, die Ausscheidung von Schwefel aus angesäuertem Fixirnatron verhindern[7]), was aber nicht zutrifft (Eder) und das Natriumsulfit nicht zu ersetzen vermögen, dessen Gehalt sogar auf 10 Proc. gesteigert werden kann und sowohl zum Fixiren von vergoldeten, wie platinirten Bildern dienen kann.

Ueber Zusatz von Bleisalzen zum Fixirbade s. S. 67.

Zusatz von Bichromat zum Fixirnatron bewirkt rasches Abschwächen (Auflösen) der Silbercopien, wie J. Pabst fand (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 491), weshalb man Zusatz von 0,2 Proc. Ammonium- oder Kaliumbichromat als kräftig wirkender Abschwächer für übercopirte Bilder sowohl vor als nach dem Vergolden verwenden kann. — Ebenso ist Fixirnatron mit Ferridcyankalium ein starker Abschwächer (Farmer); auch Uranylsalze im Fixirbade schwächen stark[8]). — Jodkalium im Fixirbad wirkt gleichfalls stark abschwächend[9]).

Das von Spiller empfohlene (Phot. Archiv 1868. S. 62) und später von Labarre (Phot. Archiv 1892) angegebene Ammoniumthiosulfat (unterschwefligsaures Ammoniak) bietet keinerlei Vortheile vor dem Fixirnatron (Valenta, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 281), ist kostspieliger und schwerer rein herzustellen und deshalb nicht empfehlenswerth.

Andere Fixirmittel haben sich nicht bewährt: Cyankalium[10]), welches im Collodion-Negativprocess mit Hervorrufung sich gut bewährt, frisst die Halbtöne der

---

1) Bereits von Snelling (Dictionary of Phot. 1854. S. 7) vorgeschlagen, weil es reine Weissen giebt. — In neuerer Zeit mehrfach empfohlen, z. B. von Burton (Jost's Rathgeber für den Positivprocess 1897. S. 78); Haddon und Grundy (Brit. Journ. of Phot. 1897. S. 474) u. A.

2) Cooper, Phot. Corresp. 1876. S. 80.

3) Dr. Jost, Phot. Corresp. 1887. S. 286.

4) Davanne und Girard empfahlen (Phot. News 1859 bis 1860; Brit. Journ. of Phot. 1897. S. 474) ein Bad von 1000 Thl. Wasser, 100 Thl. Fixirnatron, 10 Thl. Soda bicarbonica und 25 Thl. Kochsalz; das Kochsalz sollte die Bildung von schwer löslichem, zurückbleibendem Natriumthiosilbersulfat hindern und das Alkali die Säuren neutralisiren. — Kochsalzzusatz wurde später auch von Mercier empfohlen (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S 470).

5) Spencer und Pickering.

6) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 436.

7) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 470.

8) Urannitrat und Fixirnatron schwächt stark Silbercopien (Valenta, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S 468).

9) Lainer, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 467.

10) Es fixirt nach der Gleichung: $AgCl + 2KCy = KCl + AgCy \cdot KCy$, d. h. es entsteht das in Wasser leicht lösliche Kaliumsilbercyanid.

Papierbilder stark an. — Ammoniak würde nur in concentrirtem Zustande sicher wirken[1]) und schädigt dann die Leimung des Papieres. Chloride (z. B concentrirte Kochsalzlösung oder Magnesiumchlorid[2])-Lösung bewirken wohl bei Salzpapier oder Celloïdinpapier, nicht aber bei Albuminpapier eine sichere Auflösung von Chlorsilber, müssen aber enorm concentrirt und in riesigem Ueberschuss angewendet werden, da z. B. eine concentrirte Magnesiumchloridlösung (1:2) kaum mehr Chlorsilber aufzunehmen vermag, als eine einprocentige Fixirnatronlösung[3]). Dagegen wird das Lösungsvermögen gesättigter Chloridlösungen beträchtlich erhöht, wenn man ihnen nur ganz kleine Mengen Fixirnatron zusetzt[4]), aber derartige Fixirmittel dürften keinerlei Vortheile vor reinen Fixirnatronbädern mit sich bringen.

Rhodanammonium ($NH_4 \cdot CyS$ = Schwefelcyanammonium) oder das Kalium- oder analoge Rhodanide, z. B.: Rhodankalium, Rhodancalcium, Rhodanbaryum, Rhodanaluminium, lösen Chlorsilber nach der Gleichung:

$$2\,NH_4 \cdot CyS + AgCl = AgCyS \cdot (NH_4)\,CyS + NH_4Cl.$$

Die Lösung wird aber bei Zusatz von viel Wasser unter Abscheidung von unlöslichem Silberrhodanid ($AgCyS$) getrübt, weshalb man zwei solcher Fixirbäder hintereinander anwenden muss. Dies erkannte bereits Meynier, welcher im Jahre 1863 das Rhodanammonium als Fixirmittel vorschlug (Phot. Archiv 1863. S. 105, 154 und 159) und anfangs Lösungen 12:100, später aber[5]) Lösungen von 35 Thl. Rhodanid in 100 Thl. Wasser mit Zusatz von 0,2 Proc. Ammoniak mit einer Fixirdauer von 10 resp. 5 Minuten vorschrieb. Rhodankalium löst Chlorsilber weniger als das Ammoniumsalz, auch das Calcium- oder Baryumsalz zeigen keine Vortheile, dagegen zeigt das Rhodanaluminium ein etwas besseres Lösungsvermögen als das Ammoniumsalz (Valenta). Die umständliche Fixirung mit zwei Bädern, die Thatsache, dass concentrirte Rhodanidlösung Gelatineschichten von gelatinirten Papieren schon in der Kälte auflöst, und der viel höhere Preis dieser Fixirungsmethode sind die Ursache, dass man sie aufgab; wohl aber spielen die Rhodanide bei der Herstellung von Ton- und Tonfixirbädern eine sehr grosse Rolle — Rhodanammonium mit Kaliummonochromat ist ein kräftiger Abschwächer für zu stark copirte Silbercopien[6]), ebenso ein Gemisch mit Ferridcyankalium[7]).

Verdünnte Rhodanammoniumlösungen lösen unverhältnissmässig weniger Chlorsilber, als concentrirtere, z. B. lösen 100 Thl. einer Rhodanammoniumlösung (5:100)

---

1) Ammoniak wurde als Fixirmittel von Humbert de Molard im Jahre 1851 vorgeschlagen (Bull. Soc. d'encouragement 1851; Bull. Soc. franç. 1855. S. 104); später von M. Wilson (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S 410). — Ueber das Lösungsvermögen des wässrigen Ammoniaks s. Valenta (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 280): 100 Thl. einer dreiprocentigen Ammoniakflüssigkeit vermögen 1,4 Thl. Chlorsilber, 100 Thl. einer 15procentigen Ammoniakflüssigkeit 7,58 Thl. Chlorsilber zu lösen.

2) Vorgeschlagen von Liesegang (Phot. Archiv 1890. S. 76).

3) E. Valenta (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 282). 100 Thl. concentrirter Magnesiumchloridlösung (1:2) lösen 0,5 Thl. Chlorsilber.

4) Saint-Florent empfiehlt als Fixirer für Chlorsilbercopien eine Lösung von 100 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 6 bis 8 Tropfen gesättigter Fixirnatronlösung, worin die Bilder 4 bis 5 Stunden lang bleiben (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 416).

5) Bull. Soc. franç. 1865. S. 182.

6) Pabst (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 417).

7) Haddon (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 408).

nur 0,08 g Chlorsilber, einer Lösung 10:100 0,54 g Chlorsilber und einer noch stärkeren Lösung (15:100) aber 2,88 g Chlorsilber (Valenta). — Aehnliche Angaben machten Davanne und Girard (Bull. Soc. franç. 1863. S. 13).

Das Natriumsulfit (Na_2SO_3) wurde von Abney (1885) als Fixirmittel erkannt[1]; es hat jedoch nicht dieselbe auflösende Kraft für Chlorsilber als Fixirnatron, sondern steht hinter diesem zehnmal zurück[2]). Noch schlechter wirkt Ammoniumsulfit.

Thiosinamin[3]) (Allylsulfoharnstoff $CS \cdot NH_2 \cdot NH - C_3H_5$) löst in ein- bis zehnprocentiger Lösung das Chlorsilber (nicht aber das Brom- und Jodsilber) ebenso gut wie Fixirnatron. Alkalien zersetzen die Lösung unter Ausscheidung von Schwefelsilber. Diese Eigenschaft, sowie der sehr hohe Preis des Präparates stehen der praktischen Verwendung entgegen[4]).

Sulfoharnstoff (Thiocarbamid) ist aus ähnlichen Gründen wie Thiosinamin trotz seiner lösenden Eigenschaft für Chlorsilber[5]) als Fixirmittel für Silbercopien nicht verwendbar. Thiocarbamid mit Urannitrat wirkt schwächend auf Silbercopien[6]).

---

1) Phot. News. 1885 (28. Mai, 5. Juni, 12. Juli), Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1887. S. 39).

2) Valenta, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 281. — 100 Thl. einer Natriumsulfitlösung (1:10) lösen 0,44 Thl. Chlorsilber; 100 Thl. einer stärkeren Lösung (1:5) lösen 0,95 Thl. Chlorsilber.

3) Will erkannte vor circa 40 Jahren die Löslichkeit des Chlorsilbers in Thiosinamin (Fehling's Handwörterb. d. Chemie 1857. Bd. I, S. 576). — R. E. Liesegang schlug es (1893) als Fixirmittel vor (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 133 und 410).

4) Valenta, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 411. — 100 Thl. einer Lösung von Thiosinamin (1:100) lösen 0,40 Thl. Chlorsilber; 100 Thl. einer Lösung 5:100 lösen 1,90 Thl. Chlorsilber; und 100 Thl. einer Lösung 10:100 lösen 3,90 Thl. Chlorsilber.

5) 100 Thl. einer zehnprocentigen Sulfoharnstofflösung vermögen nur 0,83 Thl. Chlorsilber zu lösen (Valenta), das Lösungsvermögen ist somit ein mässiges.

6) Valenta, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 468.

SIEBENTES CAPITEL.

ATELIER UND LABORATORIUM FÜR DEN COPIRPROCESS. — ÜBER DAS PRÄPARIREN DER PAPIERE. — AMMONIAK-RÄUCHERUNG. — COPIREN UND WASCHEN. — AUFKLEBEN UND SATINIREN.

I. Das Copir-Atelier.

Zum Copiren kann ein Glashaus (Copir-Atelier) dienen, ähnlich wie es für Negativaufnahmen verwendet wird; die Dimensionen richten sich hauptsächlich nach speciellen Bedürfnissen. Es soll dafür gesorgt sein, dass die Rahmen nicht nur an der Seite einer verticalen Glaswand aufgestellt werden können, sondern es soll auch möglich sein, die horizontal liegenden Copirrahmen dem Lichte auszusetzen. Es ist wünschenswerth, dass man im Copir-Atelier sowohl Sonnenlicht als auch zerstreutes Himmelslicht zur Verfügung hat. Die Einrichtung derartiger Copir-Ateliers ist in Eder's „Atelier und Laboratorium des Photographen" (1893. — Ergänzungsband zu Eder's Ausführl. Handbuch der Photographie. Halle a. S.) ausführlich beschrieben. In Ermangelung von Copir-Ateliers kann man auch an breiten Fenstern oder auf flachen Terrassen arbeiten.

II. Die Dunkelkammer.

Da die zum Auscopirprocess bestimmten Papiere eine viel geringere Lichtempfindlichkeit besitzen, als die im Negativprocess verwendeten Bromsilbergelatine-Platten oder dergl., und die Empfindlichkeit gegen Roth, Gelb und Gelbgrün verhältnissmässig sehr gering ist, so kann die Präparation derartiger Papiere in Räumen geschehen, welche mit hellgelben Fensterscheiben verglast oder mit eben solchen Laternen erhellt sind; auch grüne mit einer gelben Scheibe combinirte Gläser gewähren befriedigenden Schutz, jedoch zieht der Verfasser hellgelbes, mattirtes Glas vor. Man kann auch bei Lampenlicht oder schwachem Gaslicht arbeiten, da diese Lichtquellen, zufolge ihrer Armuth an violetten und ultravioletten Strahlen, auf Chlorsilberpapier wenig wirken. Wird in der Dunkelkammer Collodion verarbeitet, so muss für besonders gute Ventilation gesorgt werden, um die Alkohol-Aetherdämpfe zu beseitigen; auch empfiehlt sich (zur Vermeidung von Feuersgefahr) die Verwendung von elektrischem Glühlicht. Aber auch, wenn man nur mit fertig präparirten Papieren manipulirt, soll die Dunkelkammer eine weder allzufeuchte noch allzutrockene, heisse Luft enthalten, weil Extreme in Feuchtigkeitsgehalt und Temperatur für den normalen Verlauf des Copirens nachtheilig sind.

III. Aufbewahren von Rohpapier und von photographischem Papier.

Die photographischen Rohpapiere, Salzpapier, besonders aber Albuminpapier, sind am besten in flach gelegtem Zustande aufzubewahren, weil flache Bogen sich leichter auf Silberbädern silbern lassen als gerollte. Der Aufbewahrungsraum soll trocken und kühl sein. Will man Albuminpapier in gerolltem Zustand aufbewahren, so soll stets die albuminirte Seite nach aussen kommen, weil sonst viele kleine Risse entstehen; bei Salzpapier ist die Seite, nach welcher man rollt, ziemlich gleichgültig. In allzutrockenen, heissen Räumen wird das Albuminpapier hornartig, stösst das Silberbad ab und gibt flaue Copien.

IV. Manipulationen beim Präpariren der Papiere in Bädern (Silbern u. s. w.).

Sowohl zum Zwecke des Salzens und Leimens, als auch des Silberns pflegt man die Papiere in der Regel auf den entsprechenden Flüssigkeitsbädern schwimmen zu lassen. Das Leimen und Salzen geschieht wohl auch häufig durch Aufstreichen mittels eines Schwammes oder mittels Pinsels (s. Capitel IX), aber das Silbern erfolgt fast stets nur durch Schwimmenlassen des Papieres auf der Oberfläche einer Silberlösung; diese Operation nennt man das Empfindlichmachen oder Sensibilisiren des Papieres.

Da diese Methode des Silberns von Auscopirpapieren (Salz- oder Albuminpapier) charakteristisch für derartige Manipulationen ist, so soll sie hier näher beschrieben werden.

Das Silberbad wird in eine sorgfältig gereinigte Porzellan- oder Papiermaché-Tasse, ungefähr 1 cm hoch, gegossen und das Papier, wie in Fig. 3 gezeigt ist, aufgelegt, indem man es an den Rändern oder an den Ecken fasst, nach unten biegt und auf das Silberbad legt, wobei man die Mitte zuerst und dann die Enden allmählich herabsenkt. Um sich nicht allzusehr die Finger zu beschmutzen und auch die Flecke zu vermeiden, welche durch Berührung der Hängeklammern entstehen würden, ist es gut, wenn man eine Ecke des Blattes aufbiegt. Dadurch bleibt diese Ecke des Papieres von der Silberlösung unberührt, und man kann dasselbe dabei anfassen.

Da in der Regel einzelne Luftbläschen an der Schicht hängen bleiben, welche beseitigt werden müssen, so hebt man das Papier an einer Ecke langsam auf, sieht nach und entfernt etwa vorhandene Luftbläschen durch Auf- und Niedersenken oder Berühren mit einem Hornspatel oder Daraufblasen. Auf die Rückseite des Papieres darf kein Silberbad kommen.

Das Albuminpapier bleibt ungefähr 2 bis 5 Minuten auf dem Silberbade; Salzpapier kürzer. Bei zu langem Schwimmen auf dem Silberbade dringen die Chemikalien zu tief in die Schicht ein, und dann entsteht das Bild mehr im Innern, was dessen Brillanz abträglich ist. Bei feuchtem Wetter kann die Schwimmdauer abgekürzt werden, während sehr trockene Papiere die Flüssigkeit schwieriger annehmen.

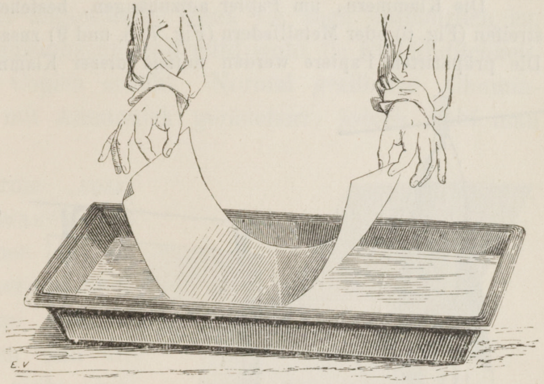


Fig. 3. Silbern des Papieres.

Das sensibilisirte Papier wird langsam vom Silberbade aufgehoben, damit möglichst wenig davon mechanisch hängen bleibt. Man kann an der einen Seite der Tasse ein Glaslineal auflegen und das Papier darüber ziehen, damit der Ueberschuss der Flüssigkeit abgestreift wird, oder einen Glas-

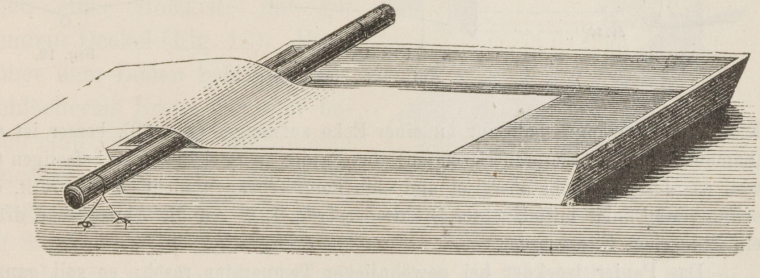
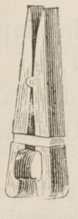
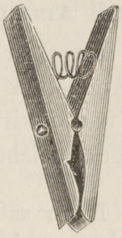
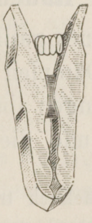


Fig. 4. Abstreifen des gesilberten Papieres.







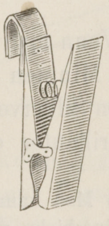


Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Pincette. Klammern zum Aufhängen des Papieres.

stab nach Fig. 4 anbringen, dessen Enden mit Schnüren umschlungen und an der Tischplatte angeheftet sind. Dadurch wird der Verlust an Silberbad durch Abtropfen vermindert.

Zum Anfassen des gesilberten Papieres kann man sich der Horn-Pincetten (Fig. 5) bedienen.

Die Klammern, um Papier aufzuhängen, bestehen aus zwei durch Kautschukstreifen (Fig. 6) oder Metallfedern (Fig. 7, 8, und 9) zusammengehaltenen Holzstückchen. Die präparirten Papiere werden mittels dieser Klammern auf Schnüren aufgehängt.

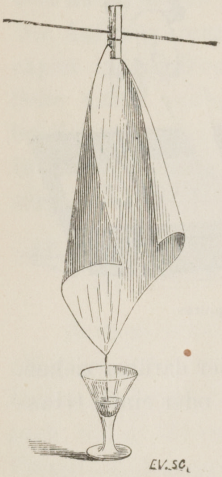


Fig. 10.

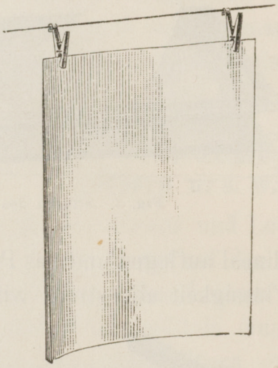


Fig. 11.

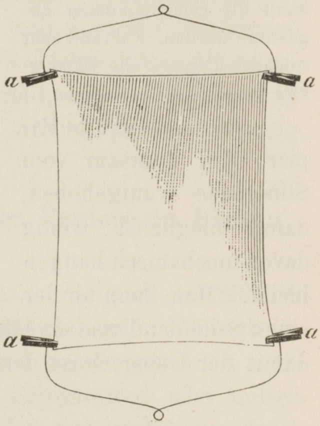


Fig. 12.

Aufhängen der Papiere.

Kleine Papiere kann man nur an einer Ecke aufhängen (Fig. 10), besser ist es jedoch (namentlich bei grössereren Formaten), das Papier an zwei Ecken zu befestigen (Fig. 11), weil es nicht so leicht ausreisst und sich beim Trocknen nicht so sehr rollt, oder man spannt das Papier mittels einer Drahtfeder (Fig. 12). An die Abtropfecke drückt man ein Stückchen Fliesspapier.

Das Papier trocknet bei gewöhnlicher Temperatur rasch; es soll ganz trocken sein, weil nasse Stellen das Entstehen brauner Flecken (Silberflecken) am Negativ verursachen und letzteres verderben [1]).

V. Räuchern mit Ammoniak.

Wenn man trockenes gesilbertes Salzpapier oder Albuminpapier durch einige Minuten den Dämpfen von Ammoniak aussetzt, so wird dieses von den Silberverbindungen absorbirt und bewirkt, dass das Papier rascher und brillanter copirt und die Abdrücke leichter im Goldbade tonen [2]).

1) Man kann oberflächlich trockenes Papier an zwei entgegengesetzten Seiten (Albuminschicht nach aussen) zusammenbiegen und in ein entzwei geschnittenes cylinderartiges Holzstück einklemmen; es trocknet dann, ohne zu rollen (Phot. News. 1884. S. 368, mit Figur).

2) Das Räuchern des gesilberten Albuminpapieres mit Ammoniak wurde zuerst von R. Le Grice in Aachen im Jahre 1857 in seiner Brochure „Erfahrungen auf dem Gebiete der praktischen Photographie“, S 100 angegeben; er erwähnt, dass die Empfindlichkeit steige und die Vergoldung leichter vor sich gehe.

Die Ammoniakräucherung bringt für Salz-, Arrow-root-, Harzpapier u. s. w. Erhöhung der Kraft und Empfindlichkeit und leichteres Vergolden mit sich und wird deshalb oft angewandt, wenn sie auch entbehrlich ist. Bei Albuminpapier und Emulsionspapieren wird wohl die Empfindlichkeit, nicht aber die Kraft der Copien erhöht. Normal gesilberte Albuminpapiere werden mitunter mit Ammoniak geräuchert, jedoch sieht man in der Regel davon ab.

Wendet man silberarme „sparsame Silberbäder“ oder gewaschenes sensibilisirtes Albuminpapier an, so wirkt die Ammoniakräucherung stets sehr günstig, da ohne dieselbe die Abdrücke grau werden und die Schwärzen im Lichte sich nicht „metallisiren“, während sie nach dem Räuchern sehr brillante Drucke geben.

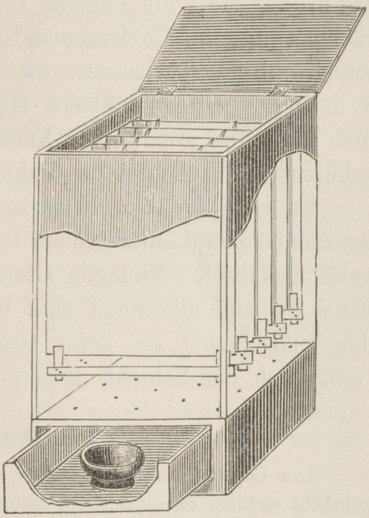


Fig. 13.
Kasten zum Räuchern mit Ammoniak.

1. Räucherkasten. Man bedient sich einer Holzkiste mit gut schliessendem Deckel (Fig. 13). Etwa 15 cm über dem Boden befestigt man ein durchlöchertes Brett; darunter befindet sich eine Schublade, welche eine Porzellanschale enthält. In diese giesst man flüssiges Ammoniak (Salmiakgeist) oder legt Stückchen von kohlensaurem Ammoniak hinein, welches ähnlich wirkt, aber den Vortheil hat, trockene Ammoniakdämpfe zu entwickeln[1]). Das Papier muss vor dem Räuchern ganz trocken sein; in diesem Zustande rollt es sich gern zusammen, deshalb hängt man an das untere Ende ein leichtes Holzstäbchen, das an zwei Holzklammern festgestiftet ist (Fig. 14). Oben in dem Kasten sind mehrere Querleisten befestigt, vielleicht 8 cm von einander entfernt, an denen man die Papiere befestigt[1]). Das völlig trockene gesilberte Papier wird durch ungefähr 5 Minuten in dem geschlossenen Kasten mit Ammoniak geräuchert. Ist das Papier auf einem sauren Fixirbade sensibilisirt, so kann man durch längere Zeit einwirken lassen (10 Minuten).

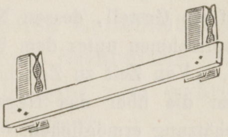


Fig. 14. Holzklammern.

1) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 23; Pizzighelli, Eder's Jahrbuch für Phot. f. 1887. S. 198. Hearn übergiesst das kohlensaure Ammoniak mit etwas Salmiakgeist (The practical printer 1878. S. 36).

Das gesilberte Albuminpapier muss so lange den Ammoniakdämpfen ausgesetzt werden, dass es beim Copiren einen reichen Purpurton annimmt; sieht das Bild im Copirrahmen roth oder chokoladebraun aus, so ist es den Ammoniakdämpfen nicht lange genug ausgesetzt gewesen[1]).

Das mit Ammoniak geräucherte Papier hält sich nicht so lange und wird rascher gelb; es muss bald verwendet werden.

2. Räuchern mit ammoniakalischen Einlagen im Copirrahmen. Statt die Papiere vorher zu räuchern, benutzt H. W. Vogel Räucherung im Copirrahmen[2]). Er legt hinter die zu räuchernden Papiere flache Tuchsäcke, die ähnlich einem Bettsack construirt sind, d. h. in der Mitte der Fläche eine Oeffnung haben. In diese Säcke streut man frisches gepulvertes Ammoniak, vertheilt dieses gleichmässig und schliesst und belichtet die Rahmen wie gewöhnlich.

Es ist jedoch zu bemerken, dass beim andauernden Copiren mit Ammoniakdampf enthaltenden Papieren, oder noch mehr bei Anwendung ammoniakalischer Einlagen allmählich der Negativlack angegriffen werden kann, was sich allerdings mehr bei Collodionmatrizen (durch Rissigwerden der Bildschicht) als beim Gelatine-Trockenverfahren (mitunter durch Gelbfärben der Schicht) geltend macht.

VI. Der Copirrahmen.

Zum Copiren muss das Negativ mit dem empfindlichen Papiere in engen Contact gebracht werden, damit scharfe, genaue Abdrücke erzielt werden. Hierzu dienen die sogen. „Copirrahmen“, welche im Ergänzungsband zu unserem „Handbuch der Photographie“ (Eder, Das Atelier und Laboratorium des Photographen. 1893. S. 145) ausführlich beschrieben sind.

Der Copirrahmen kann entweder im Sonnenlichte oder im zerstreuten Lichte (in der Regel in schräger Lage) aufgestellt werden. Praktische Photographen, welche oft eine sehr grosse Menge von Abdrücken anfertigen müssen, bringen ihre Copirrahmen auf ein Gestell, dessen Neigung sich ändern lässt, damit das Licht eine Reihe von Copirrahmen unter dem besten Einfallswinkel treffen kann.

Von Zeit zu Zeit beobachtet man das Fortschreiten des Bildes, worüber ausserdem die über das Negativ vorspringenden Ränder des Papieres eine annähernde Schätzung ermöglichen. Es genügt aber nicht allein, dass im Copirrahmen das Bild hinlänglich kräftig heraustritt, sondern es muss sogar einen sehr dunklen Ton haben, d. h. es muss übermässig copirt oder übercopirt erscheinen, weil es im Fixirungsbade mehr oder weniger (je nach der chemischen Zusammensetzung der sensiblen Schicht)

---

1) Die Dauer der Räucherung ist sehr wichtig, denn ein Zuviel bewirkt gerade das Gegentheil der erwähnten guten Eigenschaften. Das getrocknete gesilberte Albuminpapier darf den Dämpfen des flüssigen Ammoniaks, wie sie sich in offenen Gefässen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur von 17 Grad C. von selbst entwickeln, in einer Entfernung von circa 3 Zoll nicht länger als höchstens einige Minuten ausgesetzt werden, sonst beginnt die Zersetzung des Silberalbuminates auch im Dunklen (Schnauss, Phot. Archiv 1869. S. 347).

2) Vogel, Lehrbuch der Phot. 1878. S. 397.

von seiner Kraft verliert. Der Copirgrad hängt ferner von der Art des Tonens (Vergolden, Platiniren) ab und kann allein durch Uebung erlernt werden.

Nach der Beschaffenheit des Negativs hat man zu bestimmen, ob das Copiren der Matrize im zerstreuten Licht oder im Sonnenlicht geschehen solle. Weiche harmonische Negative, wie sie geübte Photographen herzustellen pflegen, copirt man in zerstreutem Lichte meistens in einem Glassalon, sei es nun, dass man die Copirrahmen horizontal auf Tische legt und das Himmelslicht von oben wirken lässt, oder dass man die Rahmen aufrecht nächst einer Glaswand aufstellt.

Wenn die Matrize kräftig und dicht ist, zwischen Licht und Schatten grosse Contraste zeigt und in den Lichtpartien nicht durchsichtig genug ist, copirt man am besten im Sonnenlicht. Auf diese Art werden die Details im dichteren Theil abgebildet, bevor die Schatten zu tief werden. So z. B. wird man von einem Landschaftsnegative im directen Sonnenlichte mitunter noch eine Zeichnung der Wolken im dichten Himmel erhalten, während man beim Copiren im zerstreuten Lichte nur eine weisse Fläche ohne Wolkenbild erhalten würde.

Schwache (dünne) Negative copirt man im zerstreuten Lichte oder hinter mattem Glase, Milchglas[1]), transparentem weissen Papier, oder man überzieht die Matrize auf der Rückseite mit Mattlack (s. Band II, S. 294); oder man legt auf den Copirrahmen eine gesilberte, gewaschene Jodcollodionplatte[2]) oder blaugrünes Glas[3]), oder eine mit blassgelbem Collodion oder Lack überzogene Glasplatte. Derartige Lacke erhält man mittels Drachenblut oder Gummigutti, z. B.: Man lässt 1 Thl. Gummigutti mit 10 Thl. Alkohol mehrere Stunden stehen, filtrirt und vermischt dann 1 Thl. des gelben klaren Filtrates mit 1 Thl. Negativwarmlack (s. Band II, S. 287), womit man eine Glasplatte warm lackirt. Die Bilder copiren hinter diesen blassgelben Scheiben brillanter, der Copirprocess dauert aber vier- bis fünfmal länger, weshalb man nur bei sehr hellem Lichte derartig vorgehen kann.

Eine Copie, welche von einem zu dünnen Negativ hergestellt ist, gibt schwierig ein schönes Bild, indem dasselbe trotz der Goldbäder eine matte, graue Färbung zeigt.

Gegenwärtig hat man Mittel an der Hand, um die Copirpapiere bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung sowohl an harte als weiche Negative gut anzupassen (s. Capitel II und IV.

Bei Negativen, in welchen einige von den feineren Einzelheiten zu dicht geworden sind, kann man die Copie mittels eines Brennglases verbessern, indem man die Sonnenstrahlen (aber nicht ganz zum wahren Brennpunkt vereinigt!) über die betreffenden Stellen bringt.

Von einem zersprungenen Negativ kann man einen brauchbaren Abdruck erhalten, wenn man eine matte Glasscheibe 5 bis 6 cm über dem Copirrahmen anbringt, das Eindringen des Lichtes an den Seiten

1) Phot. Archiv 1871. S. 224.
2) Kutscher, Phot. Archiv 1871. S. 224.
3) Bereits Lemann (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 182) gab den Nutzen von grünem Glas in diesem Falle an. Er copirte unter diesem in der Sonne, was wohl oft den ganzen Tag in Anspruch nimmt, aber von monotonen Matrizen noch gute Abdrücke gibt.

abhält und im Sonnenlichte copirt. Die störende weisse Linie des Bruches wird auf diese Weise fast verschwinden[1]). Ist das Negativ in mehrere Theile zerbrochen, so klebt man es mittels Fischleim oder Canadabalsam auf eine ebenso grosse Glasunterlagsplatte und verklebt beide mit umgeschlagenem Leimpapier. Man kann versuchen, die Bruchstellen mit Wasserglas oder Canadabalsam zu kitten. Entstehen beim Copiren dunkle Linien an der Bruchstelle, so reibt man Graphitpulver auf, weil dann helle Linien in der Copie erscheinen, welche durch Positivretouche beseitigt werden können.

VII. Vignetten und Ovalbilder.

Will man Bilder copiren, welche mit einem weissen Rande scharf begrenzt sind, so legt man eine aus schwarzem Papier geschnittene

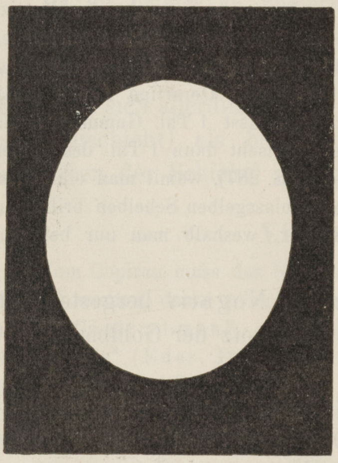


Fig. 15. Elliptisches Modell.

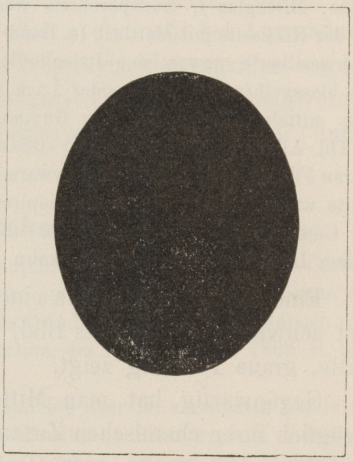


Fig. 16. Elliptisches Modell.

Maske zwischen Negativ und Papier (Fig. 15). Will man den Rand grau oder schwarz haben, so copirt man das Bild zuerst unter Fig. 15 fertig, deckt auf das Bild den inneren schwarzen ovalen Theil (Fig. 16) und setzt neuerdings dem Lichte aus, wobei der Rand anläuft.

Um Bilder mit sanft in Weiss verlaufendem Grunde herzustellen, soll sich die Lichtwirkung auf die Mitte des Bildes beschränken. Dadurch entsteht um das Bild herum ein weisser Lichtschein, der oft von sehr angenehmer Wirkung ist (sogen. Vignettenbilder). Man legte früher über das Negativ eine Glasplatte aus gelbem Ueberfangglas, in deren Mitte ein verlaufendes Oval in das Glas eingeschliffen ist (Fig. 17). Gegenwärtig geht man anders vor: Statt des gelben Glases mit verlaufendem Oval sind viele andere Vorrichtungen zum „Vignettiren“ im Gebrauch.

---

1) Musgrave, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. f. 1862. Bd. 5, S. 155 (aus Brit. Journ. of Phot. Bd. 8, S. 376).

Man legt auf den Copirrahmen ein Oval von dickem Papier, in welches ein rundes oder ein gezahntes Oval (Fig. 18) geschnitten ist, wobei der Rand um so allmählicher verläuft, je weiter das Oval vom Negativ entfernt ist; dieser innere Raum wird in der Regel aufgebogen.

Man kann auch um den Ausschnitt daumenbreit Schwanenflaum oder ausgezupfte Baumwolle aufkleben (Fig. 19).

Die wichtigsten dieser Vignettir-Vorrichtungen wurden bereits im Ergänzungsbande zu diesem Handbuche (Eder, Atelier u. Laboratorium d. Photographen 1893) beschrieben.

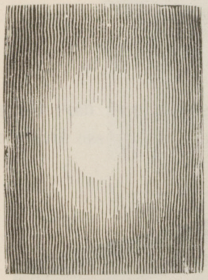


Fig. 17.

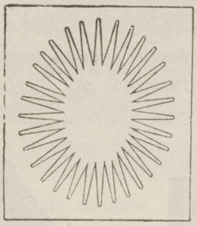


Fig. 18.

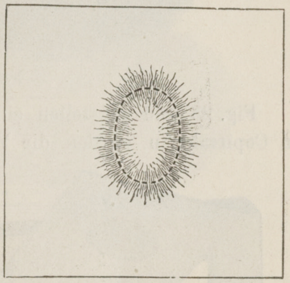


Fig. 19.

Vignettirplatten.

Hier seien nur einige wenige dieser Vorrichtungen erwähnt:

Singhi's Vignettirrahmen[1]) ist in Fig. 20 dargestellt. Auf einen Copirrahmen A wird mittels zweier Kautschukbänder BB der ungefähr 2 bis 3 cm starke

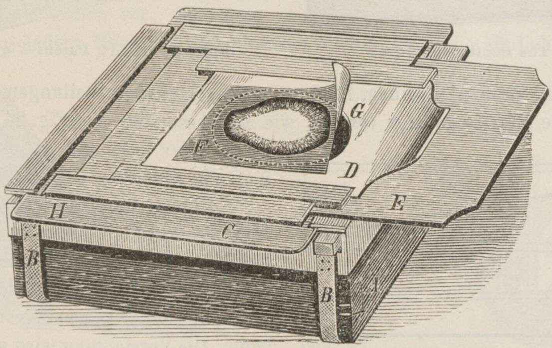


Fig. 20. Singhi's Vignettirrahmen.

Rahmen befestigt. Die Platte D mit dem Ausschnitte bei G ist mittels mehrerer in der Figur angedeuteten Rahmen (HC) nach rechts und links, wie oben und unten verschiebbar. Man kann somit den Vignetten-Ausschnitt leicht nach dem Negativ in die richtige Lage bringen. Ueberdies kann bei F ein abgetöntes transparentes Vignettirpapier angebracht werden

Eine andere amerikanische Vignettir-Vorrichtung, „The Scott-Vignettirer“, zeigt Fig. 21 und (in zerlegtem Zustande) Fig. 22. Es wird ein Blechrahmen a mittels der Schrauben c am Copirrahmen d befestigt und dadurch ein Vignettir-Oval b mehr oder weniger dem Negativ genähert; dadurch entsteht eine mehr oder weniger sanft ver-

1) Wilson, Photographies. 1881. S. 230

laufende Abtönung. Fig. 21 zeigt den Vignettirrahmen zusammengestellt, wobei die vordere linke Ecke weggeschnitten gedacht ist, um einen Einblick ins Innere zu gewinnen.

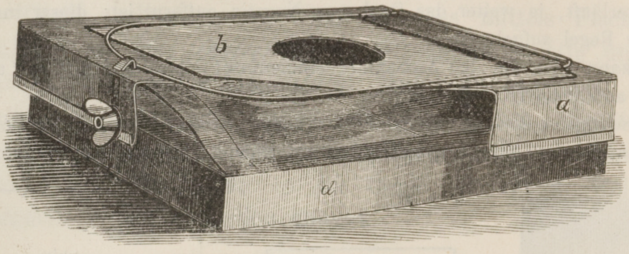


Fig. 21. The Scott-Vignettirer.

Fig. 23 und 24 stellen einen anderen amerikanischen Vignettirer dar: Ueber den Copirrahmen werden die Vignettirmasken aus Blech gelegt (für grosse Ovale *a*,

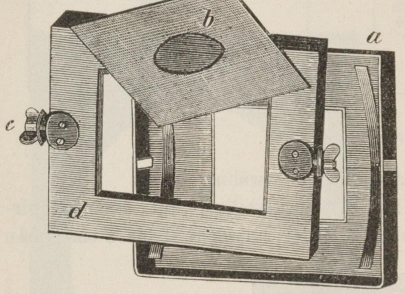


Fig. 22. The Scott-Vignettirer.

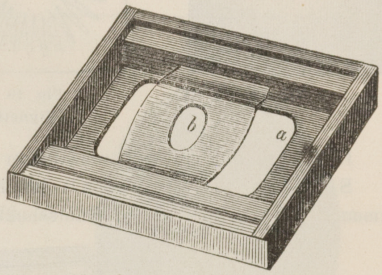


Fig. 23. Todd's Patent-Vignettirer.

für kleine *b*). Sie können in einem Rahmen in verschiedenen Stellungen (parallel oder schräg) gegen die Matrize geneigt werden, wie man besonders aus Fig. 24 ersehen kann. Je nach der Lage und Nähe derselben verläuft die Abtönung in verschiedener Weise.

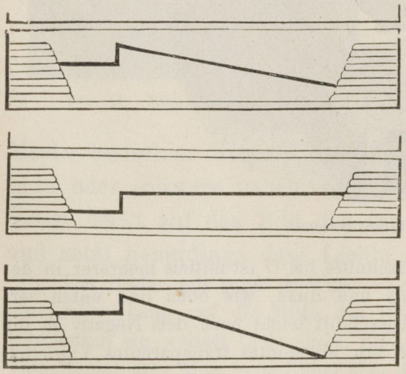


Fig. 24. Todd's Patent-Vignettirer.

Einen ähnlichen Zweck verfolgt Mc. Donald's „Metallic Vignettirer", Fig. 25, bei welchem das oval ausgeschnittene Blech *B* in den Nuthenrahmen *C* in verschiedener Lage eingeschoben werden kann. Die Vorrichtung wird mittels Schrauben *D* am Copirrahmen befestigt.

Die Rahmen mit Vignettirvorrichtung sollen öfters gedreht werden, damit die Lichtwirkung nach allen Seiten hin gleichmässig verläuft. Man verwendet hierzu drehbare Tische[1]) u. s. w.

Vignettirmasken können auch mit fettem, bedrucktem, durchscheinendem Papier[2]) (Seidenpapier mit Vaselin) oder mit photographischen Methoden hergestellt werden.

1) Phot. Archiv. 1864. S. 244. Kleffel, Handbuch d. Phot. 1880.
2) Stolze, Phot. Wochenbl. 1883. S. 92.

In analoger entsprechender Weise wie die Vignettenbilder mit weissem Rande stellt man auch Vignettenbilder mit dunkel verlaufendem Rande her.

Mezzotint-Bilder mit gemilderter Schärfe erhält man, wenn man eine dünne Gelatinefolie oder ein Glimmerblatt zwischen Negativ und Papier legt. Die Bilder werden keineswegs vollkommen unscharf, sondern besitzen noch genügende Schärfe. Solche Gelatinefolien erhält man, wenn man eine Glasplatte mit Ochsengalle bestreicht[1]), trocknet und eine Lösung von 75 Thl. Gelatine, 500 Thl. Wasser und 10 Thl. Glycerin

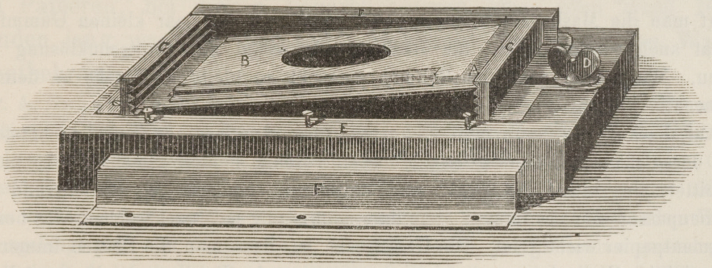


Fig. 25. Mc. Donald's „Metallic Vignetter".

aufgiesst, trocknet und abzieht. Diese Art des Copirens gibt zartere Halbtöne, die jedoch leicht wachsartig erscheinen. — Denselben Halbtoneffect erzielt man, wenn man zwei gleiche, ganz dünne Negative übereinander legt und dann copirt[2]).

VIII. Das Copiren von mehreren Negativen. Combinationsdruck.

Es kommt zuweilen vor, dass man zu einer Copie mehrere Negative gebraucht, indem man von jedem Negative nur einzelne Theile benutzt, ähnlich wie man beim

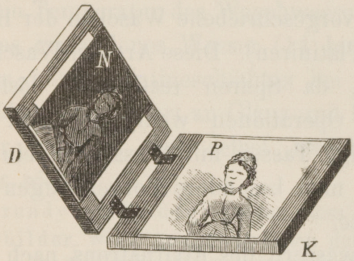


Fig. 26.

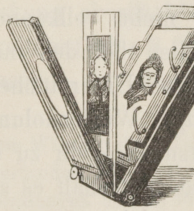


Fig. 27.

Copirrahmen für Combinationsdruck.

Steindruck mehrere Platten auf dasselbe Blatt druckt. Arbeiten der Art erfordern grosse Accuratesse und sind oft gar nicht leicht, besonders beim Pigmentdruck (s. diesen).

Man nimmt dazu einen Rahmen, der einen um gute Charniere drehbaren Deckel *D* hat. An diesen wird das Negativ *N* durch Schrauben befestigt. Das Papier *P* befestigt man an dem untern Theil *K* (siehe Fig. 26). Eine andere ähnliche Vorrichtung zeigt Fig. 27.

---

1) Oder man reibt das Glas mit Wachs-Terpentinöl ab, giesst Rohcollodion und dann die Gelatinelösung auf.

2) H. W. Vogel, Lehrbuch d. Phot. — Wilde, Phot. Mitth. Bd. 10, S. 103.

Will man z. B. ein Porträt mit natürlichem Landschaftshintergrund copiren, so copirt man in vorgenanntem Rahmen zuerst das Porträt, indem man auf der Platte alles Uebrige zudeckt. Jetzt legt man das Landschaftsnegativ ein, bei dem es, entgegengesetzt zu dem vorigen, darauf ankommt, den Raum zu decken, den die Figur einnimmt. Zu diesem Zwecke macht man von dem gedeckten Negativ eine Copie, schneidet die Figur recht genau aus, lässt sie am Lichte schwarz werden und legt sie dann mit grosser Accuratesse auf die im Rahmen gemachte und noch darin befindliche Copie, so dass die Figur genau gedeckt wird. Damit sie sich nicht zu leicht verschiebt, befestigt man die Maske zur Sicherheit am Rande mit ein paar kleinen Gummitupfen. Man hat auch vorgeschlagen, die Rückseite derselben mit Kautschuklösung zu bestreichen. Wenn man dann den Rahmen zumacht, so bleibt die Maske an dem Landschaftsnegativ kleben.

Auf diese Weise kann man sich zwei zusammenpassende Negative herstellen [1]), mittels deren man sich ohne grosse Mühe eine Menge Copien verschaffen kann, indem man mittels des einen die Figur und mittels des andern den Hintergrund copirt. Zusammenpassen muss es immer, ohne dass man nöthig hat, nachzusehen, was besonders bei Pigmentpapier wichtig ist. Die Hauptsache ist, dass man die Platten immer genau auf die richtige Stelle legt, was durch Construction des Rahmens leicht ermöglicht ist, doch müssen die betreffenden Negative gleiche Grösse haben. Ist dies nicht der Fall, so muss man sie vorher auf gleich grossen Glasplatten befestigen.

IX. Vorrichtungen und Vorgänge beim Waschen der Papiere, insbesondere nach dem Fixiren.

Die photographischen Papierbilder müssen häufigen Waschoperationen unterzogen werden, um in gewissen Stadien des Copirprocesses störende lösliche Salze zu eliminiren.

Hierher gehört das in der Regel vorgeschriebene Waschen der Bilder vor und nach dem Tonen (Vergolden, Platiniren). Diese Art von Waschung braucht nicht vollkommen zu sein, da Spuren restirender löslicher Chemikalien bei den nachfolgenden Operationen wenig schaden. Es genügt also Untertauchen in geräumige Tassen mit Wasser, in ein- bis zweimaliger Wiederholung, ohne dass man besondere Vorkehrungen oder Vorsichtsmassregeln zu ergreifen hätte.

Anders verhält es sich beim Auswässern des Fixirnatrons nach dem Fixiren, welches Auswässern sehr sorgfältig vorgenommen werden muss, da das Fixirnatron, wenn es in der Bildschicht zurückbliebe, dieselbe später langsam zerstören würde.

Während man in früheren Jahren das Waschen der Silbercopien nach dem Fixiren ungemein lange (auf 12 Stunden und mehr) ausdehnte, um das lösliche Fixirsalz zu entfernen, ist man jetzt auf Grund dieser neueren Untersuchungen nicht mehr so ängstlich und kürzt die Wasch-

---

1) Ueber Johnston's Methode zum Eincopiren von Wolken mittels Chlorsilbercollodion, welches auf das Gelatinenegativ aufgegossen wird, wonach das Wolkenbild eincopirt wird, vergl. Srna's Artikel in Eder's Jahrbuch für Phot. f. 1887. S. 231.

zeit in fliessendem Wasser (unter steter Bewegung der Papierbilder und Achtsamkeit, dass sie nicht aneinander kleben) auf 1 bis 2 Stunden ab, in sehr dringlichen Fällen sogar darunter, jedoch halten wir kürzeres Waschen für bedenklich.

Wäscht man in stehendem Wasser, so wechsle man das Wasser acht- bis zehnmal in Intervallen von 5 bis 10 Minuten; dies genügt bei dünnen Papieren, bei dicken Aquarellpapieren muss man wohl 10 bis 12 Stunden lang waschen und sollte überhaupt des fliessenden Wassers nicht entbehren.

Dr. A. Bannow stellte genaue Versuche an über die Schnelligkeit, mit welcher sich in fliessendem Wasser das Auswaschen von Fixirnatron vollzieht. Es ergab sich, dass nach einstündigem Waschen, sowohl in Bildern auf Albuminpapier, als auf Chlorsilber- und Bromsilbergelatine, nur noch 0,0001 bis 0,0002 g Fixirnatron pro 100 qcm Bildfläche enthalten war, welches nach zweistündigem Waschen in fliessendem Wasser völlig ausgelaugt war. In stehendem, mehrmals nach je 15 Minuten gewechseltem Wasser enthielt das erste Waschwasser 0,0930 g Fixirnatron, das zweite 0,0030 g, das dritte 0,0006 g, das vierte bis sechste je 0,0004 g, und im siebenten Waschwasser waren nach je 12 Stunden 0,0003 g Fixirnatron enthalten. Daraus folgt, dass das Waschen in fliessendem Wasser viel wirksamer ist, als in stehendem; ferner, dass die Hauptmenge des Fixirnatrons schnell entfernt wird, dass aber absolutes Auswaschen in stehendem Wasser sehr schwer zu erreichen ist, wenn man den Process nicht sehr ausdehnt. Der Rückstand an Fixirnatron beträgt übrigens bei fünf- bis sechsmal gewechseltem, stehendem Wasser nur noch wenige Zehntel Milligramm pro 100 qcm Bildfläche und dürfte unschädlich sein. In fliessendem Wasser erfolgt das Auswaschen des löslichen Fixirsalzes aber bald complet (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1890. S. 66).

Die Temperatur des Waschwassers ist von nicht geringer Bedeutung. Warmes gestandenes Wasser (14 bis 20 Grad C. und darüber) greift die Eiweiss- und Gelatineschichten bei langer Einwirkung oberflächlich an, die Bildschicht verliert an Glanz und Brillanz; bei kaltem (7 bis 8 Grad C.) Wasser schadet aber selbst zwölfstündiges Waschen in fliessendem Wasser nichts.

Grundy und Haddon fanden, dass bei sachgemässem Wässern der Albuminpapierbilder, wobei Aneinanderhaften durch Bewegung verhindert wird, schon nach 5 Minuten in fliessendem Wasser 97 Proc. der Schwefelverbindungen und 88 Proc. der Silbersalze ausgewaschen waren, dass dieser Befund nach 10 Minuten 98 Proc. bezw. 93 Proc. erreicht und diese Verhältnisse auch nach neunzehnstündigem Waschen dieselben bleiben (indem offenbar unlösliche Schwefel- sowie Silberverbindungen spurenweise im Albuminpapier zurückbleiben, s. S. 26). — Daraus würde hervorgehen, dass nach 10 Minuten langem Wässern alle löslichen, nach dem Fixiren vorhandenen Salze entfernt werden. — Aehnliches fanden sie beim Waschen fixirter Gelatine-Emulsionspapiere, ja nach 10 Minuten langem Waschen war die Waschung sogar noch besser als beim Albuminpapier erfolgt[1]).

Haddon und Grundy's Angaben, dass das Waschen fixirter Albuminbilder in stehendem Wasser genügend erfolge, wenn sie je 5 Minuten lang in dreimal

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 429 und für 1895. S. 463.

gewechseltem Wasser unter heftigem Bewegen gewaschen werden (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 416), mögen wohl für sorgfältig angestellte Laboratoriumsversuche Geltung haben, sollten aber in der Praxis für grösseren Betrieb nicht als nachahmenswerth empfohlen werden, da durch mangelhaftes Auswaschen allzuviel betreffs Haltbarkeit der Bilder aufs Spiel gesetzt wird.

Um das Waschen möglichst vollständig und rasch zu bewirken, sind zahlreiche selbstwirkende Waschapparate construirt worden, welche den Zweck haben, stets frisches Wasser zuzuführen und die Copien in Bewegung zu halten (vergl. Eders' Atelier und Laboratorium des Photographen, Ergänzungsband zum Ausführlichen Handbuch der Photographie 1893. S. 154).

Für Ateliers empfiehlt sich folgender Waschapparat: *A* (Fig. 28) ist eine Cisterne von lackirtem Zinkblech mit doppeltem Boden, von dem der obere *B* siebförmig durchlöchert ist, *H* ein Heberohr, das in die tiefste

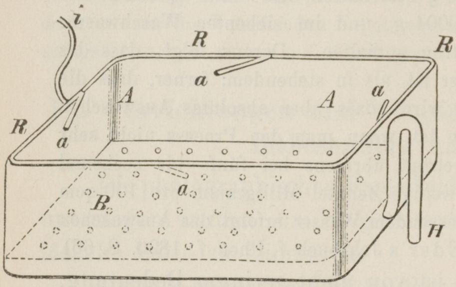


Fig. 28. Waschapparat.

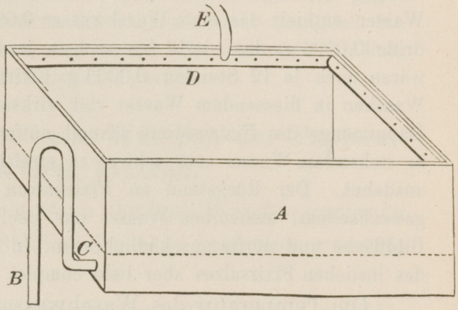


Fig. 29. Waschapparat.

Stelle des Kastens mündet, *R* eine Röhre, die entweder mit feinen Spritzöffnungen oder mit Ansatzröhren *aaaa* versehen ist; diese Röhre steht mit der Wasserleitung oder einem Wasserreservoir in Verbindung. Das Heberrohr *H* soll einen beiläufig doppelt so grossen Querschnitt als das Zuleitungsrohr besitzen. Die fixirten Bilder spült man zunächst vorläufig in einer Schale mit mehrfach gewechseltem Wasser ab, lasse das Gefäss *A* voll Wasser laufen und lege die Bilder einzeln hinein, während das Wasser fliesst; sobald das Gefäss bis zu dem Gipfelpunkt des Hebers gefüllt ist, fängt dieser an zu wirken und saugt trotz des ununterbrochenen Zuflusses das Gefäss binnen wenigen Minuten leer. Dann füllt sich das Gefäss von Neuem. In 1 bis 4 Stunden ist das Waschen beendigt. In grossen Ateliers wäscht man die ganze Nacht hindurch.

Fig. 29 zeigt einen ähnlichen Trog *A*, in welchem bei *E* das Wasser in das ringsherum geführte durchlöcherte Rohr *D* läuft; der Heber *C* dient dazu, das Wasser zeitweilig völlig aus dem Gefäss zu entleeren.

Sehr empfehlenswerth ist auch der von Dr. Liesegang angegebene Schaukel-Waschapparat (Fig. 30). Die vorläufig mit Wasser abgespülten Bilder befinden sich in der Schale *A*. Unter dem Wasserhahn befindet sich der Schaukeltrog *B*, welcher sich mit Wasser füllt und umschlägt, sobald die eine Abtheilung voll ist; dadurch kommt die Abtheilung *C* unter den Hahn, und es wird das Wasser in *A* in regelmässigen Zwischenräumen erneuert. Der Ueberfluss des Wassers fliesst durch kleine Oeffnungen in den Wänden von *A* ab.

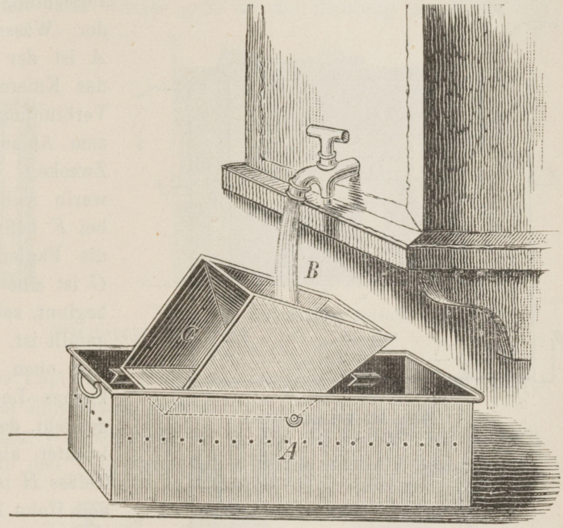


Fig. 30. Waschapparat.

Eine moderne Form des Schaukeltroges (von Will. H. Leigh in Amerika erfunden und daselbst unter dem Namen „The california automatic print washer“ seit circa 1896 in den Handel gebracht) zeigt Fig. 31. Das Wasser wird beim Rohre *Z* eingeleitet, es fliesst von unten durch den Doppelboden in den Trog, tritt an den oberen seitlichen Löchern

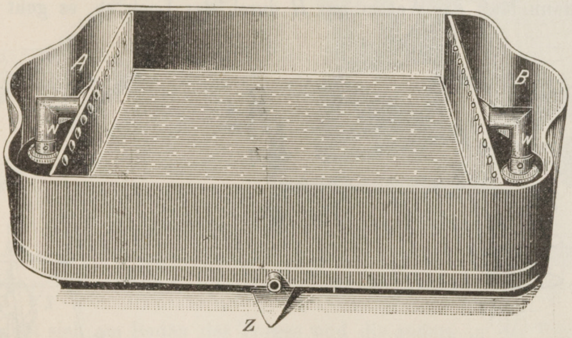


Fig. 31.

in den ausgebauchten Theil *B* und *A*, indem es bei der in unserer Figur angegebenen Stellung zuerst die Abtheilung *B* anfüllt, wonach der selbstthätige Heber *W* functionirt, die Wanne entleert, wobei dann der Theil *A* das Uebergewicht erhält, weil derselbe sich wegen seiner anfänglich höher gerichteten Lage nicht so hoch anfüllen konnte, als *B*; der Trog fällt dann, auf der unteren Schneide balancirend, gegen *A* hinab, wobei das Spiel sich wiederholt.

Fig. 32 zeigt einen älteren Waschapparat von Best[1]), bei welchem ein Trog durch Scheidewände *c*, *a* und *p* getheilt ist, so dass das zuströmende Wasser langsam in der Richtung der Pfeile durchfliesst. Die Papierbilder wurden von Best auf Rahmen *hh* (Fig. 33) genadelt und dann in den Trog gestellt.

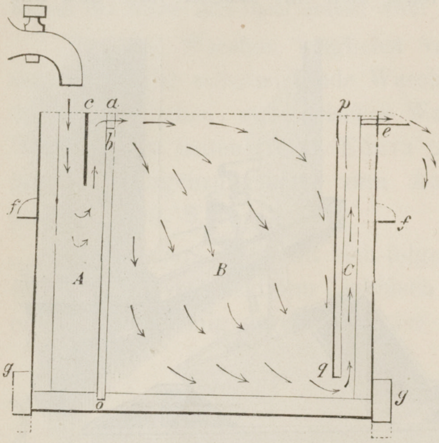


Fig. 32. Waschapparat.

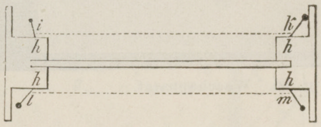


Fig. 33. Rahmen zum Waschapparat

In Fig. 34 ist Thomson's Regulirvorrichtung zum Füllen und Entleeren der Wässerungsapparate abgebildet[2]). *A* ist der Wasserhahn, welcher durch das Knierohr *B* mit dem Hahn *D* in Verbindung steht (Der Hahn *C* dient zum Ablaufen des Wassers für andere Zwecke.) *E* ist ein Guttaperchatrog, worin sich die Papiere befinden, und bei *F* befindet sich ein Sieb, welches die Papiere vom Abflussrohre abhält. *G* ist eine Heberöhre, welche zu wirken beginnt, sobald der Trog fast mit Wasser gefüllt ist. *H* ist ein Blechgefäss, welches oben offen ist und am Boden ein kleines Loch hat; *J* ist ein Gegengewicht, das schwerer als das leere, aber leichter als das mit Wasser gefüllte Gefäss *H* ist. Das Wasser fliesst durch den Hahn *D* in den Trog *E*; ist dieser voll, so fliesst das Wasser durch den Heber in das Gefäss *H* und darüber ab, und durch die Schwere des vollen Gefässes *H* wird der Hahn *D* geschlossen (s. die punktirte Stellung in der Figur). Der Heber wirkt so lange, bis das Gefäss leer ist, und dann läuft das Wasser aus *H* durch das Loch ab, es geht wieder in die

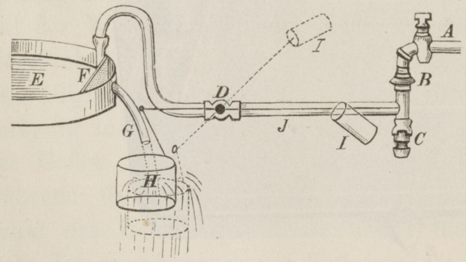


Fig. 34. Waschapparat.

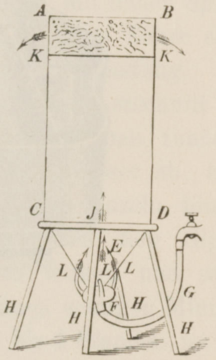
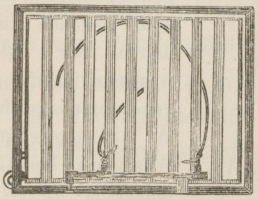


Fig. 35. Waschapparat.

Höhe und öffnet den Hahn *D*. Bei dieser Einrichtung wird binnen 24 Stunden das Wasser mehrere hundert Male gewechselt.

1) Kreutzer, Jahresber. f. Phot 1857. S. 422; Journ. Lond. Phot. Soc. Bd. 4, S. 41.
2) Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1857. S. 424; Journ. Lond. Phot. Soc. Bd. 4, S. 53.

Ein älterer Waschapparat ist in Fig. 35 dargestellt. *ABCD* ist[1]) ein innen mit Oelfarbe gestrichener Metallcylinder (aus Zinn), mit einem trichterförmigen Boden *CFD*. Der obere Theil des Cylinders *ABK* besteht aus durchlöchertem Zink und ist an das Zinn gelöthet. Das Eisengestell *HH* trägt den Cylinder. Das Wasser wird mittels eines Schlauches *G* zugeleitet, tritt in eine Kugel und von da aus durch mehrere Röhren in den Trichter. Das Wasser geht in der Richtung der Pfeile von



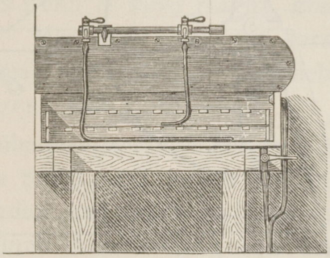


Fig. 36. Grundriss. Fig. 37. Lothrechter Durchschnitt.
Waschapparat.

unten nach oben, wodurch die Papiere in Bewegung erhalten werden. Das Wasser fliesst durch den durchlöcherten Zinkaufsatz oben ab.

Ein anderer continuirlicher Waschapparat ist in Fig. 36 und 37 abgebildet[2]). Das Wasser fliesst beständig in den Trog durch zwei Röhren zu. Die Mündung der

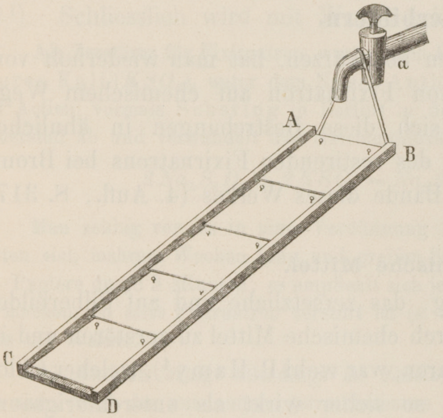


Fig. 38. Wasch-Vorrichtung.

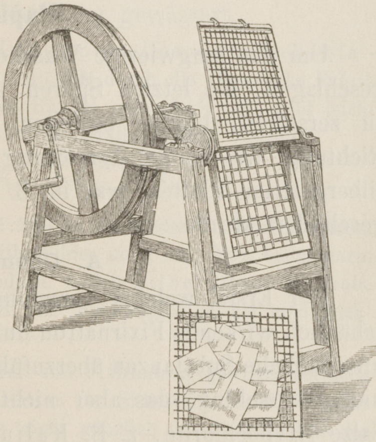


Fig. 39. Centrifugal-Waschmaschine.

einen Röhre befindet sich am Boden des Troges und die andere in der Mitte desselben. Beide Röhren sind gekrümmt, so dass das Wasser fortwährend in drehender Bewegung erhalten wird. Ein am oberen Rande und ein am Boden angebrachtes Abflussrohr leiten das überflüssige Wasser so schnell ab als es zufliesst. Damit die Abdrücke unter Wasser bleiben, sind im Troge bewegliche Holzgitter angebracht, welche einen Theil der Abdrücke unter Wasser halten, während ein Theil an der Oberfläche schwimmen kann.

1) Phot. Notes, Bd. 5, S. 57. Kreutzer's Zeitschrift f. Phot. 1860. Bd. 1, S. 60.
2) Kreutzer's Zeitschrift f. Phot. 1860. S. 413.

John Moule construirte einen Selbstwasch-Apparat, welcher in England patentirt war, und der zugleich zum Sammeln und Niederschlagen der Silbersalze diente [1].

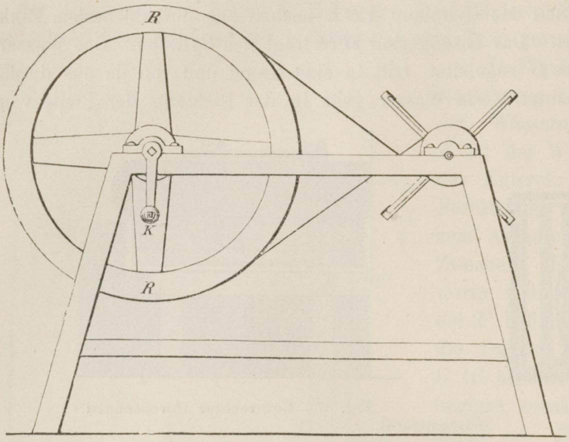


Fig. 40. Centrifugal-Waschmaschine.

Die in früherer Zeit empfohlene Anordnung [2], die Bilder, wie in Fig. 38, auf einer schiefen Ebene (Schieferplatten, Glastafeln, Brettchen) mit vorspringenden Leisten *AC*, *BD*, und Häkchen zum Aufhalten der Bilder zu waschen, dürfte weniger nachahmenswerth sein. W. Reissig empfahl das Waschen zu beschleunigen, indem er mittels Centrifugalkraft das anhängende Waschwasser aus den zwischen Sieben befindlichen Papieren ausschleuderte [3], s. Fig. 39 und 40, welches Verfahren sich aber nicht einbürgerte.

X. Eliminirung der letzten Spuren von Fixirnatron aus den Papierbildern.

Um das langwierige Waschen abzukürzen, hat man wiederholt vorgeschlagen, die letzten Spuren von Fixirnatron auf chemischem Wege zu zerstören; hierbei bewegen sich diese Bestrebungen in ähnlicher Richtung, wie bei der Zerstörung des restirenden Fixirnatrons bei Bromsilbergelatine-Platten, was im 3. Bande dieses Werkes (4. Aufl., S. 317) geschildert wurde.

A. Chemische Mittel.

Der Erste, welcher vorschlug, das zersetzliche und auf Silberbilder schädlich wirkende Fixirnatron durch chemische Mittel zu zerstören und in unschädliche Substanzen überzuführen, war wohl P. Hamy [4], welcher Chlor hierzu vorschlug, das aber nicht so sicher wirkt als unterchlorigsaure Salze [Hypochlorite, z. B. Kaliumhypochlorit [5] = Eau de Javelle $KClO$]. Diese Substanzen zersetzen Thiosulfate unter Bildung der für

1) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4. S. 6; aus Brit. Journ. of Phot. (mit Figur).

2) Monckhoven, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 39.

3) Phot. Corresp 1865. S. 89.

4) Bull. Soc. franç. 1864. S. 345. Hamy hatte auch Wasserstoffsuperoxyd hierfür empfohlen, welches aber das Fixirnatron nicht wirksam zerstört.

5) Bereits angewendet von Hart (Journ Phot. Soc. London. 16. Juli 1866). — Ferner vergl. Günther und Rotter, Phot. Corresp. 1876. S. 238.

Silbercopien gänzlich unschädlichen Sulfate, z. B. Fixirnatron ($Na_2 S_2 O_3$) zu Natriumsulfat ($Na_2 SO_4$). Die Lösung wird in bedeutender Verdünnung angewendet, z. B. 10 ccm Eau de Javelle auf 1 Liter Wasser. Für Papierbilder ist das Eau de Javelle dem Zinkhypochlorit (welches für Gelatineplatten verwendet wird) vorzuziehen. Zu starke Hypochloritlösung, noch mehr aber Chlorwasser, besonders wenn es sauer reagirt, greift das Silberbild bei längerer Einwirkung an. Man lässt somit nur kurze Zeit einwirken und wäscht schliesslich nochmals mit Wasser. — Aehnlich wirkt Chlorsäure und Perchlorsäure (Tichlorne und Robinson).

Auch Kaliumhypermanganat (übermangansaures Kali = $KMn O_4$) oxydirt das Natriumthiosulfat bis zum Sulfat, soll jedoch nur in stark verdünnten Lösungen angewendet werden und nicht zu lange auf die Bilder wirken, da sich diese sonst durch Ausscheidung von braunem Manganoxyd gelbbraun färben. So z. B. soll man von einer zweiprocentigen Vorrathslösung von Kaliumhypermanganat zum Waschen von Gelatinepapieren nur 1 Tropfen auf 200 ccm Wasser zusetzen, für Albuminbilder sogar nur 1 Tropfen auf 400 ccm Wasser. Die bereits gut gewaschenen Bilder werden in die rosenrothe Flüssigkeit gelegt, welche dann nicht mehr entfärbt wird, wenn das Fixirnatron zerstört ist[1]. Schliesslich wird mit Wasser wieder kurz gewässert.

Als Zerstörer für Fixirnatron wurde auch Kaliumpersulfat = überschwefelsaures Kali (KSO_4), unter dem Namen Anthion (1894 durch die Chemische Fabrik auf Actien, vormals Schering in Berlin) in den Handel gebracht[2]. Es gibt leicht Sauerstoff ab und verwandelt das Natriumthiosulfat in tetrathionsaures Natron

$$2 Na_2 S_2 O_3 + 2 KSO_4 = Na_2 S_4 O_6 + 2 \left.\begin{matrix} K \\ Na \end{matrix}\right\} SO_4.$$

Man schlug vor, es in einer Verdünnung 1:200 zu verwenden[3]; diese Lösungen halten sich mehrere Wochen lang und greifen Silberbilder nicht an. Man badet darin die Papiere durch 5 Minuten; es empfiehlt sich jedoch, mittels Silbernitrat die Probe zu machen, ob alles Fixirnatron zerstört ist (s. S. 94). Schliesslich wäscht man nochmals mit Wasser.

Das Anthion bringt allerdings als Zerstörer von Fixirnatron gewisse Vortheile mit sich, weil das entstandene tetrathionsaure Natron für Silberbilder wohl weniger schädlich als das Fixirnatron ist, jedoch ist es nicht gänzlich unschädlich (wie das beim Sulfat der Fall ist), sondern ist ein ziemlich zersetzliches Salz, welches seinerseits auch Vergilben oder Fleckenbildung herbeiführen kann, worauf Belitski aufmerksam machte[4], und wie auch thatsächlich von Olbrich constatirt wurde[5].

1) In neuerer Zeit wieder empfohlen von Paul v. Jankó (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 490).

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 267 und 470.

3) H. W. Vogel, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 267.

4) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 237.

5) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 490.

Auch Jodtinctur ist wohl ein radicales Zerstörungsmittel für Fixirnatron, bildet aber gleichfalls aus dem Thiosulfat tetrathionsaures Salz und das für Silbercopien nicht ganz unschädliche Jodnatrium nach der Gleichung:

$$2\,Na_2\,S_2\,O_3 + 2\,J = Na_2\,S_4\,O_6 + 2\,Na\,J,$$

weshalb auch der von Vogel (1893) empfohlene Jodstärkekleister[1]) zum Aufcachiren von Silberbildern auf Carton keine Verbreitung in der Praxis fand[2]).

Alaun, welcher bei Trockenplatten empfehlenswerth ist, soll bei Silbercopien wegen seiner sauren Reaction vermieden werden; andere der mitunter empfohlenen Mittel, z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Bleisalze, sind unwirksam.

B. Physikalische Mittel.

Man hat auch versucht und empfohlen, das Verdrängen des Fixirnatrons mit starker Kochsalzlösung[3]) (z. B. in einer Stärke 1:10) oder Boraxlösung[4]) zu bewirken, indem man die Fixirnatronlösung von den Bildern durch Tauchen in eine Tasse mit Wasser abspült, dann einzeln in die Kochsalzlösung bringt, diese abgiesst und wieder Wasser aufgiesst und den Vorgang zwei- bis dreimal wiederholt und schliesslich mit reinem Wasser wäscht. Dadurch sollen vollkommen fixirnatronfreie Bilder sich erzielen lassen, indem die Wirkung des Kochsalzes eine mechanische ist, in die Poren des Papieres eindringt und die Spuren des Fixirnatrons verdrängt (Diffusion). Es erscheint jedoch fraglich, ob der Diffusionsprocess bei der Waschoperation hierdurch so gesteigert wird, dass eine wesentliche Zeitersparniss damit verknüpft ist, und es dürfte wohl am passendsten sein, mit reichlichen Mengen fliessenden, reinen Wassers zu waschen.

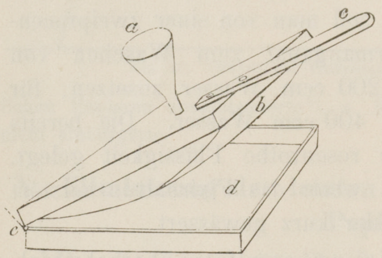


Fig. 41.

Waters[5]) benutzte eine Vorrichtung mit Schwammpolster von der Gestalt einer grossen Citronenpresse (Fig. 41); andere pressen den Ueberschuss vom letzten Waschwasser mit Saugcarton ab, was empfehlenswerth ist.

XI. Prüfung des Waschwassers auf einen Gehalt an Fixirnatron.

Um zu prüfen, ob die Bilder hinlänglich ausgewaschen sind, prüft man das letzte Waschwasser unter Zuhilfenahme chemischer Reactionen.

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 445.
2) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 237 und 273.
3) Zuerst angewendet zum Waschprocess von Spiller (Phot. News. 4. März 1864).
4) Empfohlen von Ommeganck.
5) Kreutzer's Jahresber. f. Phot. 1857. S. 425.

Carton, Papier u. s. w. weicht man in Wasser und unterwirft das Filtrat des Waschwassers einer chemischen Probe auf Fixirnatron.

Am häufigsten angewendet und sehr genau ist die Probe mit Jodstärke, welche eine blaue Flüssigkeit bildet, die mit Natriumthiosulfat entfärbt wird.

Wir beschreiben die Jodstärkeprobe nach den Angaben von Prof. Vogel[1]).

Man bereitet die Jodstärke folgendermassen: 1 g Arrow-root wird mit einigen Tropfen kalten Wassers angerührt, darauf circa 100 Thl. destillirtes, siedendes Wasser gegossen und später circa 20 g Jodkalium behufs der Haltbarkeit zugegeben; zu der erkalteten Stärkelösung setzt man 2,5 ccm einer Lösung von 1 g Jod in 25 ccm Alkohol und verdünnt das Ganze mit 900 Thl. Wasser. Man erhält so eine circa zwei Wochen haltbare blaue Jodstärkelösung. Man trenne die Bilder nach beendigter Waschung unter Wasser und nehme einen Theil des letzten Waschwassers heraus. Behufs der Prüfung nehme man zwei egale, völlig reine Reagensröhren, fülle in jede gleich viel Jodstärkelösung, setze zu der einen frisches, noch nicht gebrauchtes Wasser aus dem Reservoir, zu der andern genau ebensoviel von dem gebrauchten Waschwasser. Man braucht dann nur beide Röhren zu schütteln und gegen ein weisses Stück Papier zu halten und zu vergleichen; man sieht dann sofort, ob in der einen Röhre eine Entfärbung stattgefunden hat oder nicht. Bedingung ist grösste Reinlichkeit der Gläser und Hände. Selbst bei millionenfacher Verdünnung wird durch die Probe das Fixirnatron noch angezeigt. Ist diese Anzeige eingetreten, also noch eine Spur Fixirnatron vorhanden, so muss der Waschprocess fortgesetzt werden.

Das Böttger'sche Reagens auf Fixirnatron besteht aus einer Lösung von 1000 Thl. Wasser[2]), 0,1 g reinstes Kaliumhypermanganat und 1 g reines Aetznatron; diese rothe Lösung verliert beim Zusatz der geringsten Spur von Fixirnatron die schön rothe Farbe und wird infolge der Reduction zu Manganat grünlich.

Zur Ausführung der Probe füllt man in zwei gleiche Eprouvetten je 5 ccm des Böttger'schen Reagens, fügt zu dem einen 5 ccm von dem auf Fixirnatrongehalt zu prüfenden Wasser und zu dem anderen ebensoviel reines Wasser, das zum Auswässern diente. Man vergleicht nun die Farbenänderung in der Durchsicht. Bei einer Verdünnung des

1) Lehrbuch d. Phot. 1874. S. 317.

2) Böttger hatte nur die Hälfte Wasser vorgeschrieben; Murten (Atelier des Photographen 1894. S 98) erhöhte die Wassermenge, weil verdünntere Lösungen etwas empfindlicher sind.

Fixirnatrons 1:30000 bis 1:50000 geht die rothe Farbe des Reagens sofort in Dunkelgrün bis Hellgrün über, bei 1:150000 in Blaugrün, bei 1:200000 in Violett bis Blaugrün. Die Eprouvette mit reinem Wasser ändert ihre Farbe nur, wenn letzteres organische Substanz enthält. Die Wässerung ist als genügend anzusehen, wenn das Waschwasser keine stärkere Veränderung hervorbringt, als das reine Wasser. Da in den Poren der Hände hartnäckig Spuren von Fixirnatron zurückgehalten werden, so empfiehlt Murten, die Hände mit Wasser zu reinigen, dem einige Tropfen concentrirten Kaliumhypermanganats zugesetzt wurden. Man darf aber nicht übersehen, dass viele reducirende Substanzen verschiedenartiger Zusammensetzung (Nitrite, Sulfide, organische Substanzen aller Art u. s. w.) gleichfalls dieselbe Farbenänderung wie Fixirnatron herbeiführen und somit die Hypermanganat-Reaction nur speciell beschränkte Giltigkeit hat.

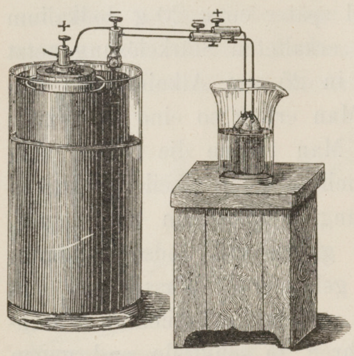


Fig. 42.
Elektrolytische Probe auf Fixirnatron.

Empfindlich ist auch die Probe mit Silbernitrat, welche darauf beruht, dass Spuren von Fixirnatron mit überschüssigem Silbernitrat unter Ausscheidung von Schwefelsilber sich bräunen. Man legt die zu prüfenden Copien während 5 Minuten in wenig Wasser und prüft dasselbe (oder nimmt unmittelbar das Waschwasser), indem man einige Tropfen einer Silbernitratlösung (1:10) zusetzt und erwärmt. In der Regel wird durch die im Wasser vorhandenen Chloride eine weisse Trübung entstehen, war aber Fixirnatron vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erwärmen gelblich.

Nach Reissig[1]) lassen sich geringe Spuren von unterschwefligsaurem Natron im Waschwasser nachweisen, wenn man zwei Silberplatten in dasselbe taucht und den elektrischen Strom eines Bunsen'schen oder Smee'schen Elementes durchleitet (Fig. 42). Die geringste Menge Fixirnatron gibt sich durch Entstehen eines bräunlichen Hauches (von Schwefelsilber) zu erkennen. Diese Probe ist jedoch nicht so empfindlich und viel umständlicher als die Vogel'sche oder Böttger'sche Probe.

---

1) Phot. Corresp. 1865. S. 99.

ACHTES CAPITEL.

ÜBER DIE ZU DEN PHOTOGRAPHISCHEN COPIRPROCESSEN VERWENDETEN PAPIERSORTEN.

I. Rohpapiere.

Das Rohpapier, welches zur Herstellung positiver photographischer Abdrücke dient, soll von bester Qualität, lediglich aus Hadern hergestellt, sein; ferner sollen die Papiere keinen hohen Aschengehalt (nicht mehr als 4 Proc.) besitzen. Es ist möglichst vollkommene Gleichmässigkeit der Papierschicht (beim Betrachten in auffallendem, sowie durchfallendem Lichte) zu verlangen, und es ist darauf zu achten, dass weder Eisen- noch Bronzepartikelchen (welche sich von den Maschinen abnutzen) sich in der Schicht vorfinden, weil dann beim Auftragen von Silberlösungen schwarze Punkte oder moosartige Reduktionsflecke entstehen („Metallflecke“[1]).

Das Papier soll am Lichte nicht vergilben, weshalb Abwesenheit von Holzstoff (Holzschliff) zu verlangen ist.

Nicht nur die Natur der Faser, sondern auch die Leimung (Qualität und Stärke derselben), sowie die Beschaffenheit der Oberfläche (glatt, gekörnt oder rauh) ist für die Wahl der Papiere ausschlaggebend.

Für kleinere Copien und Bilder, welche viele kleine, zarte Details aufweisen, wird in der Regel glattes, gut satinirtes Papier verwendet. Dieses wird in Rollen hergestellt (Maschinenpapier).

Rauhe, unsatinirte, mit natürlichem groben oder künstlich eingepresstem Korne versehene Papiere (rauhe Zeichenpapiere, Aquarellpapiere oder specielle rauhe, grobkörnige photographische Papiere) verwendet man meistens nur für grosse Bildformate (grosse Köpfe, Landschaftsaufnahmen, Genrebilder mit breiter Licht- und Schattenwirkung); grössere dunkle Flächen verlieren durch das Korn ihr stumpfes, blindes Aussehen, welches sehr glatte Papiere in ausgedehnten schwarzen Flächen leicht annehmen, und deshalb bedienen sich zahlreiche Photo-

1) Davanne, Handbuch d. Phot. und Chemie 1863. S. 307.

graphen zur Herstellung künstlerischer Photographien solcher rauhen Papiere.

Alle derartigen Papiere sind mehr oder weniger geleimt, und zwar ist die Leimung von grossem Einfluss auf das Endresultat bei der Herstellung photographischer Copien (Silber-, Platindruck u. s. w.).

Papiere ohne Leimung oder mit schwacher Leimung saugen Wasser stark ins Innere, die lichtempfindlichen Präparate und Sensibilisirungsbäder sinken ein, und die Bilder erscheinen nach der Fertigstellung im Innern versunken, zeigen in der Aufsicht ein mattes, stumpfes, flaues Aussehen [1]), während sie in der Durchsicht brillanter erscheinen. Solche Papiere müssen einer neuerlichen stärkeren Leimung unterzogen werden.

Maschinenpapiere (alle Rollenpapiere) sind mit Harzseife geleimt (vegetabilische Leimung), die meisten rauhen körnigen Handpapiere sind oberflächlich mit thierischem Leim geleimt (animalische Leimung). Die Specialsorten photographischer Papiere (Rives-, Steinbachpapier u. s. w. s. unten) sind bereits passend geleimt, sowohl in glatten als rauhen Sorten.

Grobkörnige Zeichen- oder Aquarellpapiere müssen aber in der Regel nachgeleimt werden, insbesondere letztere. Dies geschieht entweder mit Gelatine oder mit Agar-Agar oder mit Stärke.

1. Gelatinelösung: 20 g Gelatine werden in 1 Liter Wasser beiläufig $^1/_2$ Stunde aufquellen gelassen, im Wasserbade erwärmt und nach erfolgter Lösung 5 g gepulverter Alaun [2]) hinzufügt. Statt des Alauns können auch (nach Hübl) 20 ccm Formalin (von Schering in Berlin) als Härtungsmittel für die Gelatine zugesetzt werden [3]).

2. Agar-Agar-Lösung (nach Hübl). 10 g Agar-Agar werden mit 1 Liter Wasser übergossen und nach $^1/_2$stündigem Stehen beiläufig 5 Minuten lang gekocht. Man seiht die heisse Lösung durch feinen Mousselin und hält sie fortwährend warm, da sie, einmal erstarrt, nur noch schwer verflüssigt werden kann.

3. Stärkekleister: Man verreibt 10 g Arrowroot mit etwas Wasser in einer Reibschale, giesst in 1 Liter siedendes Wasser und erhitzt wenige Minuten, bis die Verkleisterung erfolgt ist.

Man befestigt den zu leimenden Papierbogen mit Heftnägeln auf ein glattes Holzbrett, giesst die voraussichtlich nothwendige Menge der Gelatine- oder Agar-Agar-Lösung längs der Mitte des Bogens auf und

---

1) Bereits festgestellt von Davanne und Girard, Bull. Soc. franç. Phot. 1858. S. 71 und 117; ferner Hardwich, Manual de Phot. Chemie. 1863. S. 185 u. a.

2) Der Alaun macht die Gelatine nach dem Trocknen unlöslich oder schwer löslich.

3) Man kann auch 100 bis 200 ccm Alkohol beimengen, um die zahlreich sich bildenden Luftblasen zu vermeiden.

verreibt mittels eines breiten, weichen Pinsels rasch die Lösung[1]). Agar-Agar erstarrt sehr rasch, kann aber trotzdem (ohne Rücksicht auf das eintretende Erstarren) gut mittels eines sogen. „Vertreiberpinsels“ oder einer weichen Bürste auf dem Aquarellpapier vertheilt werden. In die Stärkekleister-Lösung kann man die Papiere ganz untertauchen und zum Trocknen aufhängen.

Manche Aquarellpapiere sind mit schlechtem zersetzten animalischen Leim geleimt, was für Aquarellmalerei nicht im geringsten schädlich ist, aber Silberpräparationen häufig stört, Vergilben schon vor der Fertigstellung veranlassen kann und die Platintonung nicht selten hindert. Solche Papiere, deren Oberfläche aber mitunter eine so günstige Structur aufweist, dass man auf ihre Verwendung nicht verzichten will, müssen zunächst gänzlich entleimt werden: Man behandelt die Papiere in grossen Porzellantassen mit heisser, verdünnter, dreiprocentiger Schwefelsäure während einer Stunde, wäscht dann gut mit Wasser, zum Schluss unter Zusatz von etwas Ammoniak, trocknet und badet dann in der oben angegebenen zweiprocentigen Gelatinelösung[2]).

In der Regel wird man aber beim Silber-Copirprocess mit den sehr guten Handelssorten photographischer Rohpapiere das Auslangen finden und selten zu diesen langwierigen Vorarbeiten genöthigt sein.

Die zur Leimung verwendeten Substanzen haben einen merklichen Einfluss auf die Farbe der mittels Salzpapiers (Badeprocess mit neutralen Silberbädern) erhaltenen Copien: Gelatine gibt einen Ton nach dem Purpurrothen, Stärke nach dem Orangerothen und Eiweiss nach dem Purpur hin (Davanne und Girard, 1858, a. a. O.; vergl. auch S. 15).

Die photographischen Eigenschaften des Papieres richten sich viel nach der angewendeten Leimung, selbst wenn nachher noch Albumin gebraucht wird, denn das Bild entsteht wahrscheinlich zum Theil im Albumin, zum Theil in der Leimung. Animalisch geleimte Papiere haben das Bestreben, rothe Töne zu geben, welche im fertigen Bilde braun oder chokoladefarben werden. Dies rührt zum Theil von der Anwendung der Gelatine her, die gemischt mit salpetersaurem Silber in der Sonne sich rubinroth färbt, zum Theil aber auch von dem Alaun, welcher angewendet wird, die Gelatine hart zu machen; der Alaun ist nämlich ein saures Salz und hat das Bestreben, dem Bilde einen fuchsrothen Ton zu ertheilen. Die mit Stärke und Harz geleimten Papiere geben Töne, welche nach dem Fixiren sepiabraun sind, und purpur-

1) Sehr stark saugende Papiere taucht man gänzlich in die Gelatinelösung während 5 bis 10 Minuten ein.

2) Hübl, Der Silberdruck auf Salzpapier. 1896. S. 19.

schwarz, wenn sie mit Goldlösung behandelt wurden; der Grund hiervon ist, dass die Stärke und das Harz nicht, wie die Gelatine, eine sehr merkbare Wirkung auf das Rothwerden des Bildes hervorbringen, und theilweise, weil die Leimung eine alkalische Reaction besitzt und Alkalien das Rothwerden verhüten (Hardwich a. a. O.).

Während Silbernitrat oder Chlorsilber und Silbernitrat mit Stärke oder Agar-Agar ziemlich indifferent sind, verringert viel Gelatine die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers ein wenig und erhöht etwas die Brillanz der Copien. Harzseife setzt sich mit Silbernitrat zu unlöslichen harzsauren Silbersalzen um, welche im Lichte gelbroth werden, die Gesammtempfindlichkeit des Chlorsilbers ein wenig herabdrücken, aber die Entstehung brillanter Copien, welche gut die Gold- und Platinbäder annehmen, begünstigen. Caseïn, welches in der Milch vorkommt, gibt gute Schärfe und röthliche Farbe der Copien[1]; Molken[2]) ertheilt Purpurtöne ohne Glanz (Blanquart-Evrard, s. S. 4).

Sind beim Bade-Copirprocess ausser Chlorsilber und Silbernitrat noch fremde Substanzen zugegen, welche den Charakter der Copien an und für sich stark ändern (z. B. Citronensäure, Citrate, Tartrate u. s. w.), so tritt der Einfluss der Leimung auf den Ton der Copien zurück. — Bei Emulsions-Auscopirpapieren erfolgt die Bildung des Lichtbildes nicht unmittelbar auf oder in der Papierfilzmasse, sondern in einer darüberliegenden Collodion- oder Gelatineschicht; trotzdem ist auch hier ein Einfluss der Papierleimung bemerkbar, jedoch nur insofern, als es sich um die Zusammensetzung der „Barytgelatine-Unterlage“ oder anderer Deckschichten handelt, welche bei diesen Processen stets über dem geleimten Rohpapiere angebracht sind (s. unten).

Uebrigens hat die Leimung auch auf den Platinotyp-Process einen Einfluss, sowohl bezüglich der Farbe als der Haltbarkeit der Bilder (s. diesen Process).

II. Handelssorten von photographischen Rohpapieren.

Gegenwärtig liefern hauptsächlich zwei Papierfabriken die ungeheuren Massen von photographischem Papier, welche zu Photographien verarbeitet werden. Nämlich die Fabrik von Blanchet frères und Kleber in Rives, Departement de L'Isère in Frankreich (Vertretung in Paris, Boulevard des Capucines, Nr. 24); diese Papiere werden kurzweg als „Rivespapier“ bezeichnet. Ferner die Papierfabrik von Steinbach

1) Hardwich, Manual de phot. Chemie 1863. S. 194.

2) Man bringt siedende Milch mit Essig zum Gerinnen, filtrirt und verwendet diesen Molken (Beettingham, Phot. News. 1857. S. 116; Kreutzer's Jahresber. f. Phot. 1857. S. 46).

in Malmedy in Deutschland (Rheinpreussen), deren Papier in Oesterreich und Deutschland meistens „Steinbach-Papier“ oder im Auslande häufig „Papier de Saxe“ genannt wird. Beide Papiere sind von grosser Vollkommenheit, haben einen geringen Aschengehalt (0,6 bis 2 Proc.) und zeichnen sich durch grosse Gleichmässigkeit aus. Man zieht bald das eine, bald das andere vor; für dünnere Papiere, z. B. für Albuminpapier-Fabrikation, dominirt wohl mehr das Rivespapier, für stärkere, grössere Sorten (Salzpapier, Harzpapier, Platindruck, Lichtpauserei) wird in Deutschland und Oesterreich häufiger Steinbach-Papier verwendet; der Export beider Fabriken ist ein enormer.

Vom Rivespapier werden für die verschiedenen Zwecke der Photographie (Silber-Copirverfahren, Lichtpauserei, Platindruck, Celloïdinpapier u. s. w.) verschiedene Sorten in den Handel gebracht, deren Stärke durch Gewicht pro 500 Bogen angegeben wird. Das dünnere Papier (8, 10, 12 kg pro 500 Bogen) hat gewöhnlich das Format 46×58 cm; oder bei 20 kg pro 500 Bogen das Format 58×92 cm oder das quadruple coquille photo (48 kg), das Format 90×118 cm. Für Platinotypie werden glatte und grobkörnige Papiere ($51\frac{1}{2} \times 66$ cm im Gewichte von 19 bis 32 kg), sowie grössere Formate erzeugt, welche letztere beim Formate 51 bis 104 cm $\times$ 108 cm ein Gewicht von 190 bis 280 kg pro 500 Bogen erreichen. Papiere für Cyanotypie, Aristopapier, Celloïdinpapier, deren Präparation in Maschinen erfolgt, werden in langen Rollen von 65, 75 bis 100 cm Breite und darüber erzeugt; das Gewicht dieser Rollenpapiere wird in Grammen pro Quadratmeter angegeben; es schwankt für Cyanotypie von 90 g bis 165 g pro Quadratmeter, während das Gewicht analoger, mit Barytschicht zu überziehender, für Aristo- oder Celloïdinpapier bestimmter Papiere („papiers aristotypes“) von 76 bis 100 g pro Quadratmeter schwankt.

Die Papierfabrik von Steinbach erzeugt für Lichtpausverfahren (Cyanotypie, Tinten-Copirprocess u. s. w.) Rohpapiere, welche 110 bis 145 g pro Quadratmeter schwer sind und je nach Wunsch 65, 75, 80 und 100 cm Breite haben; die schwersten Papiersorten für diesen Zweck wiegen 200 g pro Quadratmeter. Für Platindruck wird Steinbach-Papier in der Regel in der Stärke von 85 bis 120 g pro Quadratmeter, sowohl rauh als satinirt, in der Breite von 137 cm, erzeugt.

Für rauhe, matte Oberfläche sind mehr oder weniger grobkörnige Zeichenpapiere verwendbar. Man muss jedoch eine Vorprobe machen, ob das Zeichenpapier in geeigneter Weise geleimt ist; bei schlechter Leimung sinkt nicht nur das Bild ein, sondern wird auch Gelbfärbung der Weissen beobachtet, welche mitunter beim Waschen oder beim Vergolden oder Platiniren zum Vorschein kommt. Rauhe

Papiere von Rives und Steinbach wurden bereits genannt; dann wären zu erwähnen: Zeichenpapier von Schleicher & Schüll in Düren (Deutschland), (z. B. grobkörniges Nr. 751), Schöpfpapier Nr. 27 der Neusiedler Actiengesellschaft für Papierfabrikation in Wien, Papier von Causon & Montgolfier, Aquarellpapier von Johannot & Comp. in Annonay; auch Whatman-Papiere sind hier zu nennen; die Papiere müssen (namentlich die Aquarellpapiere) nachgeleimt und event. (s. S. 99) zuvor entleimt und dann erst nachgeleimt werden. Schaeuffelen in Heilbronn erzeugt künstlich gekörntes „Pyramidenkornpapier", welches mitunter für Matt-Copirverfahren gute Dienste leistet.

III. Baryt- oder Emailpapier für Emulsionspapiere.

Giesst man Collodion- oder Gelatine-Emulsion zum Zwecke der Herstellung von Auscopirpapieren (Celloïdin- oder Aristopapier) auf gewöhnliches Rohpapier, so sinkt sie in den Papierfilz ein und gibt stumpfe, kraftlose Copien. Deshalb benutzt man am besten gelatinirtes und geglättetes Papier, ähnlich dem Glacépapier (Glanzpapier, Kreidepapier) der Stein- und Lichtdrucker. Um die Weissen der Copien zu heben, fügt man der Gelatinemasse etwas Barytweiss (Schwerspath, Baryumsulfat) hinzu und färbt die Schicht in der Regel (mittels Theerfarbstoffen) rosa oder pensée. Solches Papier wird im Grossen von Buntpapierfabriken hergestellt und heisst „Barytpapier", welches sich besser als „Kreidepapier" (Gelatine gemengt mit Kreide) eignet, weil ersteres den Chemikalien der photographischen Bäder besser Widerstand leistet.

Die Idee, Glacépapier zum photographischen Copirprocess zu verwenden, tauchte schon im Jahre 1863 auf, indem damals unter dem Namen „Emailpapier" eine Art Kreidepapier mit Albuminüberzug in den Handel gebracht wurde[1], welches jedoch wegen der schwierigen Art des Silberns in dem damals ausschliesslich geübten Badeprocess und des schwierigen Auswässerns schlechte Resultate ergab; in der That eignet sich weder Kreide- noch Barytpapier gut zum Albuminprocess mit Silberbad[2].

---

1) Phot. Archiv 1863. S. 14. — Nach Grüne wurde das Kreidepapier, welches gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist, mit einer Schicht von in Wasserdampf coagulirtem Eiweiss überzogen und dann zur Erzeugung von Albuminpapier verarbeitet (Phot. Mitth. Bd. 7, S. 126).

2) Albuminpapier, unter Zugrundelegung von Barytpapier, gibt Abdrücke mit unreinen, unregelmässigen Schwärzen. An diesem Uebelstande scheitert der Versuch zweier Pariser Fabriken (Manufacture française des papiers phot., sowie von Schaeffner), welche (1896) derartiges Papier unter dem Namen „Apollon" und „Enoptro" in den Handel bringen wollten (Dr. M. Jolles und Dr. L. Lilienfeld, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 542).

Erst die Einführung der Fabrikation des Chlorsilbercollodion-(Celloïdin-)Papieres um 1890 machte den Bedarf an Barytpapier zu einem sehr dringlichen, indem weder Celloïdin- noch Aristocopien, sowie die mittels Proteïden hergestellten Copien auf anderem Papier ihre volle Brillanz entfalten. Die Barytpapiere werden in Deutschland in grossen Mengen und vorzüglicher Qualität in besonderen Fabriken hergestellt, und zwar von den Kunstpapierfabriken von J. B. Weber in Offenbach a. M., G. u. H. Beneke in Löbau in Sachsen, der Actiengesellschaft für Buntpapierfabrikation in Aschaffenburg, der Papierfabrik von Steinbach in Malmedy; ferner in Frankreich von Kleber (Rives). Diese Papiere kommen in Rollen ohne Ende von meistens 65 cm Breite in den Handel oder auch zerschnitten in Bogen von circa 52×65 cm. Das Rohpapier, welches als Unterlage für die Barytschicht dient, muss von guter Qualität sein; man nimmt meistens Steinbach- oder Rivespapier, obschon für Celloïdin- sowie für Aristopapier die Papierunterlage nicht von jener einschneidenden Bedeutung wie beim Salzpapier oder Albuminpapier ist, weil eben die Barytschicht zwischen dem Papiere und der sensiblen Schicht gelagert ist.

Die Barytschicht soll genügend widerstandsfähig gegen Wasser und Tonungsbäder sein, sonst entstehen Blasen oder Pocken in der Bildschicht, welche vermieden werden können, wenn die Barytgelatineschicht etwas besser (mit Alaun, Formalin oder anderen Härtungsmitteln) gehärtet wurde.

Die Emulsionspapiere werden haltbarer, wenn man die als Unterlage für die sensible Schicht dienenden Barytpapiere schwach sauer macht; es kommen Papiere in den Handel, bei welchen die Barytgelatineschicht selbst schwach sauer gemacht wird [durch Zusatz von Citronensäure oder dergl., vergl. Bd. II, S. 498 dieses Werkes[1])], oder man tränkt wohl auch das Papier allein mit schwach sauren Lösungen und belässt die Barytschicht neutral. Bei der Untersuchung käuflicher Barytpapiere muss man sich (mittels der Lackmuspapier-Probe) überzeugen, ob die Barytschicht oder das Papier oder beide sauer reagiren. Man fügt wohl auch in die Barytgelatinemasse neutrale Salze, welche mit Silbernitrat unlösliche Verbindungen eingehen, damit das in den Auscopir-Emulsionen in der Regel enthaltene freie Silbernitrat in der Barytschicht aufgehalten

1) Um die Haltbarkeit der Celloïdinpapiere zu steigern, empfiehlt Belitski Bestreichen der Rückseite fertiger Celloïdinpapiere mit einer Lösung von 1 Thl. Citronensäure in 50 Thl. Alkohol. — Vollenbruch lässt jeden Bogen Barytpapier mit der Rückseite auf einem Bade von 1 Liter Wasser, 1 g Gelatine, 10 Thl. Zucker und 18 Thl. Citronensäure während 2 Minuten schwimmen, trocknet und übergiesst dann erst mit der Collodion-Emulsion (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 508).

wird und nicht zum Papiere selbst gelangt, welches dadurch gelb gefärbt werden könnte; hierzu können Citrate[1]) oder Tartrate dienen.

Alle diese Firmen liefern auch mattes Barytpapier, welches eine dünne und sammetartig matte, gleichmässige Fläche aufweist; die Collodion- oder Gelatine-Emulsionen nehmen bei Zugrundelegung dieser Papiere selbst eine matte Oberfläche an, sogar wenn man an der für Glanzpapiere gebräuchlichen Receptur gar nichts ändert, jedoch kann man die Emulsion etwas ärmer an Bindemittel (Collodion oder Gelatine) machen. Unter Zugrundelegung guter, gleichmässiger, matter Barytpapiere ist die Erzeugung der modernen Emulsions-Matt-Copirpapiere keine schwierige Sache.

Kautschukpapier, d. i. Papier, welches mit einer Lösung von Kautschuk in Benzin imprägnirt war, schlug Sutton vor, um damit Albuminpapier herzustellen, bei welchem die Bildschicht ganz an der Oberfläche bleibe (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 89).

Pergamentisirtes oder unlöslich gemachtes Papier für photographische Copien. Silbercopien auf mattem Papier können durch Eintauchen in Schwefelsäure pergamentisirt werden. Die Nuancen des Bildes bleiben völlig unversehrt, während eine kräftige, aber dessen ungeachtet gleichmässige Contraction des Papieres die Schärfe des Bildes bedeutend erhöht. Dabei bekommt das Papier eine bedeutende Dauerhaftigkeit. Die Oberfläche nimmt einen mässigen Glanz an, der aber nicht so stark ist, wie der von Albuminpapier (Crookes[2]).

Das Pergamentisiren geschieht durch Eintauchen in ein Gemisch von 4 Vol. rauchender Schwefelsäure ($d = 1{,}854$) und 2 Vol. Wasser durch 30 bis 120 Secunden; dann wird in viel Wasser gewaschen, zum Schluss in schwach ammoniakalischem Wasser (a. a. O.), und satinirt.

In neuerer Zeit tauchte Aryton[3]) zu demselben Zwecke die fertig copirten und vergoldeten Bilder in Schwefelsäure, wodurch sie pergamentisirt werden. Sie lassen sich dann von der Rückseite coloriren.

S. Williams nahm ein Patent, um Papier mittels Kupferoxyd-Ammoniak wasserdicht zu machen[4]).

---

1) Wandrowski (Hanneke, Das Celloïdinpapier. 1897. S. 58).

2) Crookes, Kreutzer's Jahresber. f. Phot. 1857. S. 74. Dingler, Polyt. Journ. Bd. 144, S. 357. Phot. Mitth. 1863. Bd. 6, S. 124. Pergamentisirt man das Papier vor den photographischen Operationen, so sind die Manipulationen schwieriger; das Papier rollt sich.

3) Phot. Wochenbl. 1882. S. 54; aus Brit. Journ. Phot. 1882. S. 54. (Auch Bullet. Belge Assoc. Phot. 1882. S. 167.)

4) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1891. S. 522.

NEUNTES CAPITEL.

MATTPAPIERE MITTELS DES SILBER-BADE-VERFAHRENS. — SALZPAPIER. — ARROW-ROOT-PAPIER. — GELATINEPAPIER. — HARZPAPIER. — ALBUMIN-MATTPAPIER.

Copirpapiere ohne Glanz eignen sich für manche Gegenstände, in welchen breite Licht- und Schattenmassen zur künstlerischen Wirkung gelangen sollen, und für grosse Bildformate häufig besser als Glanzpapiere; Positivretouche lässt sich darauf leicht ausführen. Allerdings ist die Feinheit, Brillanz und der Reichthum an zarten Details bei Copien auf stumpfem Papier nicht in dem Masse vorhanden, als bei Glanzpapieren (Albumin-, Celloïdin-, Aristopapier u. s. w.). Wenn man auch für Copien auf mattem Papier gegenwärtig vielfach den Platindruck benutzt, und die alten Methoden mit einfachem gesilberten Salzpapier, Arrow-root- und Gelatinepapier mehr in den Hintergrund gedrängt wurden, so haben dennoch die neueren Harzpapiere und Albumin-Mattpapiere eine hohe Vollendung und beachtenswerthe Verbreitung in der Praxis erlangt, welche allerdings durch die Emulsions-, Matt-Celloïdin- und Aristobilder starke Concurrenz erfuhr. Wir lenken die Aufmerksamkeit besonders auf die Harz- und Albumin-Mattpapiere mit haltbarer Silberung und combinirter Gold-Platintonung.

I. Einfaches Salzpapier.

Photographisches „Salzpapier“ nennt man Papier, welches mit einer Lösung von Kochsalz oder einer anderen Chlorverbindung getränkt, dann getrocknet wird und hierauf durch Baden mit Silbernitratlösung sensibilisirt, neuerdings getrocknet und zum Copiren verwendet wird.

Man kann verschiedene Chlorverbindungen benutzen, z. B. Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum und andere[1]). Der Unterschied

1) In den fünfziger Jahren wurde häufig Seesalz benutzt (Desprats, Kreutzer's Jahresber. f. Phot. 1856. S. 36). — Eine Salzung mit Chlorgold und Salmiak sollte

in der Färbung der gesilberten Papiere (s. S. 16) ist jedoch nach der Fertigstellung der Bilder unmerklich, weshalb man sich meistens nur des Chlornatriums (Kochsalz) bedient, das man jederzeit rein zur Hand hat.

Man löst 3 Thl. Kochsalz in 100 Thl. Wasser auf, legt das Papier sorgfältig (unter Vermeidung von Luftblasen) auf das Salzbad, durch 3 bis 5 Minuten, und hängt es mit Holzklammern zum Trocknen auf.

Als Silberbad kann eine Lösung von 10 bis 12 Thl. Silbernitrat in 100 Thl. Wasser benutzt werden.

Die Operationen bei der Herstellung von Copien sind dieselben, wie bei Stärkepapier (s. S. 107).

Salzpapier wird gegenwärtig fast gar nicht zum Copiren benutzt, sondern man zieht Stärkepapier (Arrow-root) oder schwach leimhaltiges Papier, sowie Albumin-Mattpapier oder Harzpapier vor, da bei letzteren das Bild nicht so in die Papierfaser einsinkt und kräftiger erscheint.

Salzpapier (Chlorsilberpapier) findet aber zu photometrischen Zwecken, als lichtempfindliches Normalpapier Anwendung (s. Bd. I, S. 383 und Bd. IV, S. 39).

Einfluss der Menge des Chlorides im Salzpapier auf seine Eigenschaften.

Die Menge des Chlorides in dem photographischen Papiere übt einen Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit des gesilberten Papieres und auf die Kraft und Intensität der Copie aus. Je stärker das Papier gesalzen ist, desto mehr Chlorsilber schlägt sich während des Sensibilisirens auf der Silbernitratlösung im Papiere nieder. Die Lichtempfindlichkeit steigt bis zu einem gewissen Grade, je mehr Chlorsalz es enthält. Stärkere Salzung erfordert auch stärkere Silberbäder.

Papiere, welche reich an Chloriden sind, schwärzen sich sehr rasch und erhalten eine bronzeartige Schwärze. Ein mit starken Lösungen von Chlorid und Silbernitrat präparirtes Papier gibt ein kräftiges Bild mit grossen Contrasten zwischen Licht und Schatten. Schwach gesalzene und gesilberte Papiere sind weniger lichtempfindlich, schwärzen sich weniger kräftig und eignen sich deshalb für sehr contrastreiche kräftige Negative, welche auf stark gesalzenem Papiere harte Copien geben würden (Hardwich).

Eine übermässige Menge des Chlorides im Papiere würde bewirken, dass das im Silberbade entstehende Chlorsilber nicht am Papier festgehalten wird und dann das Silberbad trübt; auch werden die Copien matt.

Zur Herstellung des Salzbades für Salzpapier genügt ein Gehalt von 2 bis 4 Proc. Kochsalz oder Chlorammonium. Eine stärkere zehnprocentige Lösung gewährt keinen Vortheil, sondern wird vielmehr dadurch nachtheilig, dass sie das Silberbad schnell erschöpft (Barreswil und Davanne[1]).

---

das Goldbad überflüssig machen (?) (Phot. Archiv. 1864. S. 288). Die Idee, durch Incorporirung von Chlorgold in die Salzung des Papieres die nachherige Behandlung mit Goldtonungsbädern entbehrlich zu machen, tauchte später (bezogen auf Emulsionspapiere) wiederholt auf, bewährte sich aber nicht in der Praxis.

1) Barreswil und Davanne, Handbuch d. Phot. und Chemie. 1863. S. 303.

Man beachte das Verhalten chloridhaltiger Papiere gegen Silberbäder. Erfahrungsgemäss fordert ein Bogen Papier im Formate 50×60 cm 0,2 bis 0,5 g Chlornatrium; die untere Grenze gilt für stark geleimte, undurchlässige Schichten, die obere für durchlässigere, in das Papier einsinkende Präparation, z. B. Arrow-root- oder Salzpapier; durchschnittlich kann man annehmen, dass ein Bogen der letztgenannten Papiersorten 0,4 g Chlornatrium enthält, welches zur Bildung von Chlorsilber 1,2 g Silbernitrat erfordert. Uebrigens werden mechanisch circa 10 ccm Silbernitratlösung an der Oberfläche hängen bleiben, welche gleichfalls 1 bis 1,2 g Silbernitrat enthalten. Die Sensibilisirung eines Bogens Salzpapier erfordert daher 2,2 bis 2,4 g Silbernitrat. Man muss also pro Bogen gesilberten Salzpapieres dem Silberbade je 1,2 g Silbernitrat zusetzen. Oder man benutzt das Bad, bis es merklich am Volumen verringert ist und ergänzt es dann mit einer doppelt so starken Silberlösung als man ursprünglich nahm (also ein Silberbad 1:4 bis 1:5) auf das anfängliche Volumen. Z. B. man hat 500 ccm eines Silberbades 1:8 in Gebrauch genommen und durch Silbern von Salzpapier das Volumen auf 450 ccm verringert, so fügt man als Ergänzung für den Silberverbrauch 50 ccm einer Silbernitratlösung 1:4 hinzu (Hübl).

Der Einfluss von Citraten und freier Citronensäure, Chromaten u. s. w. wird im nächsten Capitel erörtert werden.

II. Stärke-, Arrow-root- und Gelatine-Salzpapier.

Wird Papier mit stärke- oder leimhaltigen Chlorsalzlösungen überzogen, so dringt die Flüssigkeit weniger tief in die Papiermasse, als bei Anwendung wässeriger Chlorsalzlösungen. Dadurch bleibt das erzeugte photographische Bild mehr auf der Oberfläche und wird viel feiner und zarter als auf Salzpapier.

Ein Ueberzug des Papieres mit Stärke (Arrow-root, Tapioca u. s. w.) oder etwas Gelatine macht die Oberfläche fester, aber das Papier erhält keinen oder einen sehr geringen Glanz.

Die Stärke wird mit Wasser zum Verkleistern erhitzt, mit Chloriden und eventuell anderen Zusätzen versetzt und auf die Papieroberfläche gebracht und getrocknet; sie ist lange haltbar. Von den Stärkesorten eignet sich besonders Arrow-root oder Marantastärke (Stärke von der westindischen Pfeilwurzel Maranta arundinacea) für das Silbercopirverfahren, weil dasselbe mit kochendem Wasser einen geruch- und geschmacklosen Kleister von grosser Klarheit und Homogenität liefert, während gewöhnlicher (Weizen-)Kleister immer trübe aussieht. Derartige Papiere kommen unter dem Namen „Arrow-root-Papier“ oder „Marantapapier“ in den Handel. — Gut verwendbar ist auch Tapiocastärke[1]). — Aehnlich wie Stärkekleister wirkt der Absud von isländischem Moos oder einer unter dem Namen irländisches Moos in den Handel kommenden heller gefärbten Sorte; damit präparirtes Papier führt im Handel den Namen „Algeïnpapier“. — Setzt man der

1) Empfohlen von Brebisson (Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 2. S. 47).

Chloridlösung statt des Stärkekleisters eine geringe Menge von Gelatine oder Agar-Agar[1]) zu, so erhält man ganz ähnliche Resultate; beim Copiren ist die Farbe des Bildes etwas röthlicher, aber beim Vergolden gleicht sich dies wieder aus. Im Allgemeinen ist jedoch Arrow-root-Papier von dieser Art Papiere am beliebtesten.

Die Wahl des Chlorides (Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum) ist ziemlich gleichgültig. Zusatz von neutralen Citraten beeinflusst die Farbe der Copien und macht sie etwas brillanter; diese nehmen das Goldbad dann leichter an und geben rascher blauschwarze Nuancen.

Monckhoven empfahl gleiche Theile Citrat und Chlorid, Abney doppelt so viel Citrat als Chlorid (s. unten), Baron Hübl aber nur 1 Thl. Citrat auf 3 Thl. Chlorid; letzterer bemerkt, dass bei einer Erhöhung des Gehaltes an Citrat auf die 20fache Menge des Chlorides die Empfindlichkeit des Papieres nur mehr ein Drittel von jener des reinen Chlorsilberpapieres ist. Aehnlich wirkt Tartrat, welches man in Form von Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat) anwendet. Während sich der Zusatz von Citraten zu der Chloridsalzung weder nothwendig, noch besonders nützlich erweist, macht sich der Zusatz von etwas freier Citronensäure deutlich vortheilhaft bemerkbar; es werden nämlich reinere Weissen erhalten und in der Regel etwas grössere Brillanz.

Als gutes Recept[2]) für Arrow-root-Papier kann deshalb empfohlen werden: Man rührt 20 Thl. Arrow-root in einer Reibschale mit ein wenig kaltem Wasser an und giesst den dünnen Brei in 600 Thl. siedendes Wasser, in welchem 6 Thl. Chlorammonium und 0,3 Thl. Citronensäure aufgelöst wurden. Man kocht einige Minuten, bis eine gleichmässige dickliche, transparente Flüssigkeit entstanden ist. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mittels eines weichen, breiten Pinsels in der Längs- und Querrichtung bestrichen, und dann wird die Schicht mittels eines zweiten, trockenen sogen. Vertreibpinsels oder einer sehr weichen Bürste ausgeglichen, bis jeder Glanz verschwunden ist. Dann wird der Bogen an zwei Ecken zum Trocknen an die Luft gehängt. — Zu dem Streichen mittels des Pinsels soll der Kleister dicklich sein und 3 bis 4 Proc. Stärke (Arrow-root) enthalten. Will man das Papier durch Schwimmen auf der Kleistermischung präpariren, so soll nicht mehr als 2 Proc. Stärke in der Mischung vorhanden sein; grobe Kornpapiere lassen sich durch Streichen mittels des Pinsels leichter gleichmässig präpariren als durch Schwimmen.

Im Nachfolgenden theilen wir mehrere Vorschriften zur Präparation von Arrow-root- oder Gelatine-Mattpapier mit, welche sämmtlich sich bewährt haben:

---

1) Hübl, Silberdruck auf Salzpapier. 1896. S. 70.

2) Kleffel, Handbuch d. Phot. 1880. S. 285.

	Liesegang[1]	Monckhoven[2]	Vogel[3]	Abney[4]		Hardwich[5]	Dunmore[6]
Wasser	160	100	100	480	480	100	350
Chlornatrium . .	—	2	2	—	—	—	—
Chlorammonium	—	—	—	6—8	10	2	8
Chlorbaryum . .	5	—	—	—	—	—	—
Citronensaures Natron	—	2	—	10	—	2	2
Citronensäure .	0,05	—	—	—	—	—	—
Arrow-root . .	4	2	3½	—	—	—	—
Gelatine	—	—	—	1	1	0,2	5

Lyonel Clark benutzt zur Präparation von stumpfem Papier eine alkalische Lösung von Chlorid und Citrat, nämlich: Man kocht 20 g Arrow-root oder Gelatine mit 800 ccm Wasser, fügt dann 7 g Citronensäure hinzu, löst andererseits 15 g Chlorammonium und 20 g krystallisirtes Natriumcarbonat in 200 ccm Wasser und mischt beide Flüssigkeiten. Darauf lässt man Papier schwimmen (3 bis 5 Minuten lang), trocknet rasch, sensibilisirt auf Citronensäure-Silbernitrat-Bad. Das Papier ist insbesondere für Platintonung bestimmt (Phot. Wochenbl. 1894. S. 404; Phot. Archiv 1889. S. 337; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1891. S. 515).

Moos[7]), sowie Wade[8]) empfahlen (1895) den Zusatz von Kaliumbichromat zum Chlorid, weil dadurch die Contraste beim Copiren vermehrt werden und die Copien eine warmbräunliche Färbung annehmen. Während ersterer nur Chlorid berücksichtigt, zog Wade auch den Einfluss von Bromid neben Chlorid in Betracht. Zusatz von Bromid begünstigt die Entstehung platinschwarzer Töne. Im Mittel kann man nach Wade nehmen: 3 Liter Wasser, 50 g Chlorammonium, 1 g Bromkalium und 0,3 g Kaliumbichromat. Vermehrung des Chromates ist für dünne Negative zu empfehlen; mehr Bromid macht die Copien schwärzer; reines Chlorid nebst Chromat macht die Farbe bräunlicher. [Die Empfindlichkeit dieses Papieres ist wesentlich geringer als die von reinem Chlorsilberpapier, ja sogar geringer als von Albuminpapier, gibt aber eine wesentlich kürzere Scala als beide. E.] Man lässt Papier darauf schwimmen, trocknet und silbert im Silbernitratbad 1:6 bis 1:7.

Das Silberbad für Arrow-root-, Gelatine-, Harz-, Albumin-Mattpapier soll stark sein. Am besten ist die Concentration 1:8, keinesfalls unter 1:10; schwächere Bäder geben graue, kraftlose Copien[9]). Deshalb

1) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 103.
2) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 255.
3) H. W. Vogel, Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 136.
4) Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 204.
5) Hardwich, Manual d. phot. Chemie 1863. S. 385; die Vorschrift ist für Schwimmen bestimmt.
6) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1891. S. 515.
7) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 511.
8) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 509.
9) Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass das Chlorsilber in gesalzenem Arrow-root-Papier u. s. w. durch concentrirte Silberbäder in derben, compacten Massen

löst man in der Regel in 100 Thl. Wasser 12 Thl. Silbernitrat auf. — Man lässt die Papiere auf der Oberfläche des Silberbades mit der präparirten Seite schwimmen, und zwar nicht länger als nöthig ist; bei dünnen Arrow-root-Papieren ist häufig $^1/_2$ Minute genügend, in der Regel werden aber bei stärkeren Papieren 2 Minuten erforderlich sein. Dann werden die Papiere zum Trocknen aufgehängt.

Wünscht man die Bilder kräftiger (brillanter) zu bekommen, so muss man das gesilberte, getrocknete Papier vor dem Copiren ungefähr 8 Minuten im Räucherkasten (s. S. 79) den Ammoniakdämpfen aussetzen; die Papiere werden dadurch empfindlicher, copiren mit blauschwarzer Farbe und nehmen namentlich die Goldtonung leicht an. Für Platintonung ist die Ammoniakräucherung weniger vortheilhaft, ja es empfiehlt sich sogar die Anwendung saurer Silberbäder, welche noch den Vortheil mit sich bringen, dass die sensiblen Papiere wochenlang haltbar sind und brillantere Weissen geben.

Werden Silberbäder nach andauerndem Gebrauch braun, so schüttelt man sie mit Kaolin, wie im Capitel „Albuminpapier" näher beschrieben ist.

Citronensäurehaltige Silberbäder[1]) sind namentlich für Harz- und Albumin-Mattpapiere vorzüglich geeignet, indem sie (wie soeben erwähnt wurde), dauerhafte Papiere geben, welche mit dem Platin- oder combinirten Gold-Platinbade schöne platinschwarze Töne geben, und in neuerer Zeit besonders beliebt geworden sind.

Für derartige Dauerpapiere empfiehlt sich ein Silberbad aus:

Wasser	100 Thl.,
Silbernitrat	12 „
Citronensäure	8 „

welches in filtrirtem Zustande mit einer Schwimmdauer von 2 bis höchstens 3 Minuten (bei dünnen Papieren noch kürzer) verwendet wird. Die damit gesilberten und getrockneten Papiere halten sich wochenlang weiss; will man die Haltbarkeit noch weiter steigern, so bestreicht man das Rohpapier vor dem Auftragen der Salzmasse mit einer Lösung von

---

abgeschieden wird, während verdünnte Silberbäder feinpulveriges Chlorsilber erzeugen, welches durch die saugende Wirkung des Papierfilzes in das Innere des Papieres einsinkt, wonach das Bild nicht an der Oberfläche entsteht (Hübl).

1) Die Verwendung citronensäurehaltiger Silberbäder war für Albuminpapier (vergl. dieses) schon längst im Gebrauch. Für stumpfe, grobkörnige Salzpapiere empfahlen es insbesondere L. Clark (Phot. Wochenbl. 1891. S. 385; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 436); Austin (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 454); Baron Hübl (Silberdruck auf Salzpapier. 1896) u. A., wobei man stets die Herstellung platinirter, schwarzer Copien im Auge hatte.

1 Thl. Citronensäure in 50 Thl. Wasser; dann hält sich die Papierschicht längere Zeit weiss, während sonst das Vergilben zuerst am Papiere beginnt und dann erst auf die sensible Schicht übergeht.

Die Erfahrung lehrt, dass schon ein Zusatz von 2 Proc. Citronensäure zum Silberbade die Haltbarkeit des Papieres wesentlich erhöht, doch erscheint es sicherer, den Gehalt auf 5 bis 8 Proc. zu erhöhen. Ein allzugrosser Gehalt an Citronensäure trübt das Bad unter Ausscheidung von Silbernitrat (s. S. 18). Weinsäure erreicht nicht die conservirende Wirkung der Citronensäure (Hübl).

Durch aufeinanderfolgendes Silbern von chloridhaltigen Papieren (Arrow-root-, Harzpapier u. s. w.) wird dem Silberbade beim Gebrauche Silbernitrat entzogen (s. S. 27 und 107), weshalb dasselbe silberärmer wird. Man fügt deshalb eine concentrirte Lösung von Silbernitrat zur Verstärkung des Bades zu, und zwar pro Bogen (50×60 cm) gesilberten Papieres 10 ccm einer Lösung von 24 Thl. Silbernitrat, 8 Thl. Citronensäure und 100 Thl. Wasser, oder man misst das in Gebrauch genommene Volumen Silberbad und ergänzt es nach Maassgabe des verbrauchten Bades mit dieser concentrirten Silberlösung auf das ursprüngliche Volumen.

Ammoniakalische Silberbäder (Silbernitrat mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des anfangs entstandenen braunen Niederschlages von Silberoxyd, d. s sogen. Silberoxyd-Ammoniakbäder) geben mit gesalzenen Papieren brillantere Copien; auch wird die Empfindlichkeit gesteigert. Leider greift die ammoniakalische Flüssigkeit die Bildschicht stärker an als neutrale oder saure Bäder, so dass die Silberbäder mit organischen Substanzen bald verunreinigt und bald dunkelbraun werden. Auch wird die Chlorsilberschicht selbst durch Ammoniak angegriffen, und es entstehen weissliche Flecken (Hübl). Weniger gefährlich sind die halb ammoniakalischen Bäder, welche Hardwich (s. S. 18) vorschlug, am besten ist es aber wohl, den ammoniakalischen Zustand des Papieres durch Räucherung herbeizuführen.

III. Harzpapier.

Es wurden bereits in den sechziger Jahren Versuche gemacht, durch Imprägniren des Papieres mit Harzen und beigemengten Chlorsalzen brillante Bilder mittels des Silber-Badeverfahrens zu erzielen. Die leitende Idee hierbei liegt in der Absicht, die Papierporen durch verstärkte „Harzleimung" zu verstopfen und dabei eine Art der „Harzleimung" zu wählen, welche besser geschlossene Flächen liefert als die Arrow-root- oder Gelatineleimung. Hierzu versuchte man anfänglich rein alkoholische, chloridhaltige Harzlösungen[1]), welche mit Glanz eintrocknen, ohne jedoch den Glanz des Doppel-Albuminpapieres zu

---

1) Bertrand mischte 5 g Chlorcalcium, 20 g Benzoëharz und 100 ccm Alkohol, womit das gespannte Papier bestrichen wurde (Phot. Archiv 1863. S. 66). — Glover löste Chlorzink mit Weihrauch und Mastix in Aether und Alkohol (Phot. Archiv 1863. S. 90), während Cooper eine ähnliche Harzmischung nebst Chlorcalcium in Alkohol löste (Abney, Instruction of Phot. 1884. S. 209).

erreichen; die damit überzogenen Papiere wurden auf einem Silberbade sensibilisirt und analog wie Arrow-root-Papier behandelt. Reine Harzpapiere haben sich nicht eingebürgert, weil sie sich schwierig silbern und tonen lassen und leicht brüchig werden. Auch die von Taylor (1866) angegebene Präparation mit wässeriger Schellack-, Borax- oder Natriumphosphatlösung[1]) hat sich nicht bewährt.

Dagegen gibt eine gemischte Präparation von Harz mit Gelatine oder Stärke (Arrow-root) vortreffliche Resultate; derartige Papiere sind mit Platin- oder Gold-Platintonung sehr beliebt geworden und haben in neuerer Zeit, wegen der grösseren Brillanz der Copien und der Möglichkeit, tief platinschwarze Bilder („Silberplatinbilder") von guter Bildwirkung leicht herstellen zu können, grosse Verbreitung gefunden; sie sind sowohl in bloss gesalzenem, als auch haltbar gesilbertem Zustande Handelsproduct geworden (Dr. Just in Wien, Dr. Hesekiel in Berlin u. A.)

Der Erste, welcher dieses Verfahren angab, dürfte Cooper in den achtziger Jahren gewesen sein[2]), welcher fünfprocentige, wässerige, warme Gelatinelösung mit gleichen Theilen einer alkoholischen Schellacklösung (15:100) mischte; wobei sich das Harz milchig ausscheidet und eine Harz-Emulsion bildete, womit Papier überzogen wurde; nach dem Trocknen wurde durch Baden in einem Gemische von Chlorammonium und Magnesialactat (= milchsaure Magnesia) gesalzen, getrocknet und im Silberbade sensibilisirt. — E. Valenta arbeitete, unter Verwendung von ammoniakalischer Kolophoniumlösung und Gelatine, welcher sofort Chlorammonium zugesetzt wurde, an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien das Harz-Gelatineverfahren 1891 zu einem leistungsfähigen, den modernen Anforderungen entsprechenden Verfahren aus[3]), und Baron A. v. Hübl[4]) combinirte (1896) ammoniakalische Schellacklösung mit Stärkekleister (Arrow-root).

Harzpapiere eignen sich besonders für glanzlose Copien in platinschwarzer Färbung für jede Gattung von Rohpapier, besonders aber für

---

1) Taylor löste 5 bis 8 Thl. Schellack, 4 Thl. Borax oder Natriumphosphat in 100 Thl. Wasser oder mischte diese Salze (z. B. 45 Thl. Schellack, 20 Thl. Borax, 4 Thl. Natriumphosphat, 600 Thl. Wasser in der Siedehitze gelöst) s. Yearbook of Phot. for 1867; Phot. Corresp. 1874. S. 91; Phot. Mitth. Bd. 3, S. 130. Dieses Copirverfahren wurde 1879 in Phot. News und Bull. Assoc. Belge Phot. Bd. 6, S. 498 ohne Quellenangabe nachgedruckt. — Aehnliche Vorschriften s. Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 428.

2) Abney, Instruction of. Phot. 1884. S. 209 und 217.

3) Phot. Corresp. 1891. S. 564; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 433.

4) Hübl, Der Silberdruck auf Salzpapier. 1896. S. 78.

grobkörnige Papiere. Die Harz-Arrow-root-Mischung lässt sich besser streichen als die Harz-Gelatinemischung, bei welcher letzteren man Schwimmenlassen zu Hilfe nehmen muss.

A. Darstellung von Harz-Gelatinepapier nach E. Valenta.

Man löst 4 g lichtes französisches Kolophonium, welches hinterher nicht nachdunkelt, in heissem, verdünntem Ammoniak, was man am besten in der Weise vornimmt, dass man etwas Wasser in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt, etwas Ammoniak zufügt und unter Umrühren das gepulverte Kolophonium einträgt. Die klare Harzlösung wird mit 3 bis 4 g Gelatine, welche zuvor in Wasser gequollen war, gemischt und, wenn diese gelöst ist, 10 g Chlorammonium, gelöst in 100 ccm Wasser, eingetragen, worauf man mit destillirtem Wasser auf das Volumen von 1 Liter bringt. Dann neutralisirt man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure und setzt schliesslich eine concentrirte Lösung von Citronensäure bis zur stark sauren Reaction zu. Das Harz wird durch die Säure in fein vertheiltem, milchigem Zustande ausgeschieden, und die Flüssigkeit kann nun zum Präpariren von Rivespapier verwendet werden.

Das Rohpapier wird mit der warmen Flüssigkeit mittels eines Schwammes befeuchtet, hierauf auf der warmen Lösung circa 3 Minuten lang schwimmen gelassen und zum Trocknen mittels Klammern an Schnüre gehängt.

Zum Sensibilisiren dient eine zwölfprocentige Silberlösung (2 bis 3 Minuten lang), wonach man trocknet, mit Ammoniakdämpfen räuchert (s. S. 78) und copirt.

Röthlichbraune Bilder erhält man, wenn man die Copien (ohne sie zu vergolden) in einem sauren Fixirbade (100 ccm Fixirbad 1:10 mit 10 ccm gesättigter saurer Natriumsulfitlösung) fixirt.

Violettschwarze oder purpurbraune Bilder werden durch schwaches Vergolden im Borax-Goldbade oder Acetatbade (s. S. 50 und 51) erhalten.

Ammoniakräucherung ist auch für Harzpapiere von grossem Nutzen, wenn man dieselben mit Goldbädern blauschwarz oder purpurviolett tonen will; combinirte Gold-Platinbäder geben hübsche neutralschwarze Copien. Valenta empfiehlt die Ammoniakräucherung für sein oben beschriebenes Harzpapier (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 435).

Schwarze Bilder (platinartig) erzielt man durch Behandeln der Copien im Gold-Platinbade (s. S. 65). — Für Platinirung allein sind citronensaure Silberbäder zu empfehlen (s. S. 62).

B. Darstellung von Harz-Arrow-root-Papier nach Hübl[1]).

Es werden $2^1/_2$ g Arrow-root und 100 ccm Wasser zum Kochen erhitzt und zu dem Kleister 20 ccm einer Lösung von 2 Thl. weissem gebleichten Schellack in 100 Thl. Ammoniak zugesetzt und dann $2^1/_2$ g Kochsalz eingetragen. Der Kleister wird durch Mousselin filtrirt und mittels Pinsels oder Bürste auf Papier aufgetragen. — Als Silberbad dient eine Lösung von 120 g Silbernitrat, 1000 ccm Wasser und 80 g Citronensäure. — Man trocknet das gesilberte Papier; jedoch darf es nicht scharf getrocknet sein, sondern soll noch etwas Feuchtigkeit enthalten. Die kräftig copirten Papiere werden gut gewässert und ins Platinbad gebracht. Das Platintonbad wird am besten etwas warm (30 bis 35 Grad C.) verwendet, z. B. 1 g Kaliumplatinchlorür, 500 ccm Wasser, 25 Tropfen Salpetersäure, 8 g Kochsalz. Arbeitet das Bad langsam, so vermehrt man den Zusatz an Platinsalz oder macht es wärmer; schliesslich wird gewaschen und durch 10 Minuten im Fixirbade (1:10) fixirt.

Sehr schön tiefschwarze Töne erhält man mittels der Gold-Platintonung (s. S. 65).

C. Harzpräparation von Japanpapier.

Zur Präparation von echt japanischem Papier (in Japan „Usayo“ und „Gampi“ benannt) wird eine gemischte Lösung von 5 g Chlorammonium, 24 g Gelatine in 480 ccm Wasser und 120 ccm einer alkoholischen Sandaraklösung (1:10) empfohlen. Damit wird das Papier geleimt und mit einer nach Hardwich's Methode (s. S. 18) halb ammoniakalischen Silberlösung (1:10) oder einem anderen Silberbade sensibilisirt. Gold- und Fixirbäder sollen ziemlich schwach sein. Das Japanpapier faltet sich leicht beim Trocknen und wird deshalb auf Holzrähmchen aufgenadelt (Photo-Gazette 1897. S. 195).

IV. Albumin-Arrow-root-Papier. Albumin-Mattpapier.

Reine Albuminpapiere geben in der Regel glänzende Bildschichten, welche das Platintonbad nur schlecht annehmen und deshalb zur Erzeugung von matten, platinschwarzen Bildern nicht geeignet sind. Es ist daher zweckmässig, das Albumin mit indifferenten Körpern zu mischen, und als solcher empfiehlt sich besonders Arrow-root, weil es am wenigsten Tendenz zur Bildung glänzender Schichten hat und leicht in den Tonbädern zu behandeln ist.

Albumin-Mattpapier kam schon 1863 in den Handel[2]), verschwand aber wieder vom Markte, weil man damals an glanzlosen Copien wenig Geschmack fand und die Erzielung der für derartige Papiere

---

1) Nach Eder's Recepte und Tabellen. 4. Aufl. 1896. S. 45.

2) Phot. Archiv 1863. S. 14.

besonders gefälligen schwarzen Platintöne erst später bekannt wurde. Mehrere Jahre später versuchte Jeanrenaud[1]) Mischungen von Gummi, Eiweiss und Ammoniak für Mattpapiere. Die besten Resultate bei der Herstellung von Albumin-Mattpapieren liefert Baron Hübl's Methode (1895) mit Albumin-Arrow-root[2]), welches zu schwarzen Bildern mit Platintonung sehr gut geeignet ist, während es Goldbäder nur schwierig annimmt[3]).

Man schlägt Hühnereiweiss zu Schnee, lässt 24 Stunden stehen und seiht die Flüssigkeit durch feinen Mousselin. 50 ccm derartigen flüssigen Albumins werden mit 50 ccm zweiprocentigen Arrow-root-Kleisters (für sich allein gekocht, dann abgekühlt) und 2 g Kochsalz gemischt. Das Papier wird mit Heftnägeln auf ein Brett befestigt, in die Mitte die Lösung gegossen, mittels eines breiten Pinsels vertheilt und mit einem zweiten trockenen Pinsel (sogen. Vertreiber) oder einer weichen Bürste so lange behandelt, bis jeder Glanz verschwunden ist. Dann wird der Bogen an zwei Ecken mittels Klammern frei zum Trocknen aufgehängt. (Grobkörnige Papiere erfordern eine vorherige Leimung mit Gelatine, s. S. 98).

Silberbad: 1000 ccm Wasser, 120 g Silbernitrat und 15 g Citronensäure. Die gesilberten Papiere sollen keineswegs scharf getrocknet werden, sondern etwas Feuchtigkeit (ohne nass zu sein! sonst entstehen Silberflecken an den Matrizen!) enthalten, damit sie brillant mit tief rothbrauner Farbe copiren. Räuchern mit Ammoniak ist nachtheilig, wenn man im Platinbade tont. Als Platinbad kann eine erwärmte neutrale Lösung von 1 Thl. Kaliumplatinchlorür, 10 Thl. Chlornatrium und 1000 Thl. Wasser dienen.

V. Caseïn.

Ueber Papiere mit Caseïn-Präparation liegen Versuche vor[4]). Das Caseïn (Käsestoff) wird aus der Milch durch Säuren ausgeschieden (Gerinnen der Milch); es löst sich in Alkalien zu klarer Flüssigkeit, welche zu einer hornartigen Masse eintrocknet. Mit Silbernitrat bildet sich unlösliches Silbercaseïn (analog dem Silberalbuminat). Zur Herstellung eines für photographische Zwecke brauchbaren Caseïns zerreibt man frischen Quark (Topfen) mit Alkohol zu Brei, presst durch ein Tuch die Flüssigkeit ab, verreibt die rückständige Masse mit Alkohol-Aether (1:1), presst wieder ab, wäscht mit Aether nach und lässt trocknen. Zum Gebrauche verrührt man 10 Thl. des Pulvers mit 100 ccm Wasser und fügt 2 ccm Ammoniak unter Erwärmen zu. Die Lösung kann mit Chloriden versetzt, zur Herstellung von Matt-Badepapier oder von Caseïn-Arrow-root-Papier (nach Art von Albumin-Mattpapier) verwendet werden (Hübl).

---

1) Phot. Archiv 1870. S. 236.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 509. — Hübl's Silberdruck auf Salzpapier. 1896. S. 81.

3) Neutral gesilbert nehmen die Albumin-Mattpapiere das Goldbad gut, das Platinbad schlecht an; mit citronensauren Silberbädern verhält es sich umgekehrt.

4) Vergl. auch Wilde, Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1891. S. 515.

Salz-, Arrow-root-, Harzpapier u. s. w. nehmen das Rhodangoldbad (vor dem Fixiren) sehr leicht an und geben blauviolette bis violettschwarze Töne; dies gilt vom einfachen Rhodanbade (s. S. 54), sowie vom Bühler'schen Goldrhodanürbade (s. S. 56), welches rasch blauschwarze Töne gibt (auch ohne vorhergehende Ammoniakräucherung); jedoch muss man diese Bäder verdünnt anwenden.

VI. Vergolden der Salzpapiere (Arrow-root-, Gelatine-, Harzpapiere) zur Erzielung violett- bis blauschwarzer Töne. — Platintonung.

Die Papiere (am besten mit Ammoniak geräucherte) werden kräftig copirt, mit Wasser während einiger Minuten mehrmals gewaschen und dann in eines der für Albuminpapier gebräuchlichen Goldbäder gebracht, z. B. in ein Boraxgoldbad [2 ccm Chlorgoldlösung (1:50), 100 ccm einer einprocentigen Boraxlösung].

Vor dem Vergolden darf man die Papiere nicht gar zu lange (3 Minuten) waschen, weil die Oberfläche des Papiers nicht so hart wie bei Albuminpapier ist.

Bilder auf Salzpapier oder Arrow-root-Papier vergolden schneller als Eiweissbilder. Man benutzt deshalb schwächere Goldbäder als für Albuminpapier, z. B. wird eines der unten angegebenen Goldbäder mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, oder man vergoldet diese Bilder in Goldbädern, in denen die Albuminbilder getont und die Bäder theilweise erschöpft waren.

Das frische Goldbad gibt mit Arrow-root-Papier leichter schiefergraue Töne ohne Kraft; das schon gebrauchte wirkt langsamer und deshalb schöner. Lässt man die Abdrücke mit der Bildseite nach oben im Goldbade schwimmen, so wird der Ton dadurch kräftiger (Liesegang).

Um braunschwarze Töne zu erhalten, benutzt man entweder erwärmte neutrale Platinbäder (s. S. 62) oder phosphorsaure Platinbäder (siehe S. 63), welche letzteren mit allen Arrow-root-Papieren mehr sepiabraune Töne geben; ferner sind combinirte Gold-Platintonbäder anwendbar.

VII. Fixiren.

Fixirt wird mittels Fixirnatrons 1:10 (wie bei Albuminbildern), dann gewaschen und getrocknet.

Auffallend ist die Erscheinung, dass diese Papierbilder durch beschleunigtes Trocknen einen wärmeren Farbenton erhalten. Der Einfluss des raschen Trocknens der Papierbilder in der Nähe eines Feuers war schon Guillot-Saguer[1]), sowie De Brebisson[2]) bekannt.

1) Compt. rend. 1847. Bd. 25, S. 633.
2) Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 47.

VIII. Fertigmachen der Salzpapiere und analoger Mattpapiere.

Man kann die fertigen Bilder aufcachiren, satiniren und glanzlos belassen. Jedoch kann man diese stumpfen Bilder mit Glanzwachs (Cerat, s. weiter unten) einreiben, oder sie gelatiniren[1]) oder firnissen; in allen Fällen gewinnen dann die Bilder an Tiefe.

Erster Anhang. Photographie auf Zeug u. s. w.

Die Herstellung von Photographien auf Seide, Zeug aller Art u. s. w. kann nach denselben Principien erfolgen, wie sie bei den Auscopirpapieren Geltung haben. Gut bewährt haben sich Präparationen mit isländischem Moos. An der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien wird die Seide in einem durch Leinwand geseihten Absud von 600 Thl. Wasser, 4 Thl. weissem isländischen Moos (besser ist übrigens eine unter dem Namen irländisches Moos im Handel vorkommende Sorte) und 4 Thl. Kochsalz gebadet und darin während einer Stunde belassen, dann durch Aufhängen getrocknet und gebügelt (geplättet). Sensibilisirt wird durch Einlegen in Silbernitratlösung 1:25 während einer Minute, wonach man trocknet, während 10 Minuten Ammoniakdämpfen aussetzt und wieder bügelt. Die Copien werden wie Albuminpapier behandelt, d. h. gewaschen, im Natriumacetat-Boraxbade (s. S. 51) vergoldet, fixirt, gewaschen und schliesslich mit zweiprocentiger Gelatinelösung appretirt[2]).

Sehr gute, haltbar gesilberte Seide und Zeug, wie dies von Dr. Cobenzl (Fabrik der Farbwerke von Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.) erzeugt und nach dem Princip der Dauerpapiere (s. S. 110) sensibilisirt wird, lassen sich im Rhodangoldbade leicht tonen[3]).

Zweiter Anhang. Bleichen von Photographien. — Ueberziehen von Silberbildern mit Tusche und Ausbleichen ersterer. — Zauberphotographien. — Rauchbilder.

Das Ausbleichen von nicht vergoldeten Silberbildern kann durch verschiedene Zerstörungsmittel des Silberniederschlages geschehen, welche bereits auf S. 29 erwähnt wurden. Man bezweckt mit dieser Zerstörung oder Ausbleichen des Silberbildes verschiedenes.

1. Ueberzeichnen von Salzpapier- (oder Bromsilber-) Copien mittels Tusche und nachheriges Ausbleichen für Reproductionszwecke (Clichés für

---

1) Man überzieht mit einer warmen siebenprocentigen Gelatinelösung (oder starken Gummiarabicumlösung), lässt abrinnen, trocknet und trägt dann weingeistigen Firniss, z. B. Negativlack auf. Dieser Vorgang wurde von Constant empfohlen, ferner von Simpson (Phot. Mitth. 1869. Bd. 5, S. 307) u. A. Mitunter erscheinen die Bilder nach dem Firnissen fleckig, was jedoch verschwindet, wenn man sie ziemlich stark erwärmt.

2) Andere Angaben über derartige Verfahren auf Seide s. Cooper (Phot. Archiv 1866. Bd. 7, S. 222), ferner Phot. Archiv 1885. S. 287, 1892. S. 122; Phot. Wochenbl. 1891. S. 150 und 165, 1892. S. 69; Phot. Mitth. Bd. 33, S. 80; Cooper, Phot. News. 1864. S. 335 und 1866. S. 189; Cooper, Brit. Journ. of Phot. 1862. S. 444. — Auch das sogen. Harzverfahren wurde vielfach auf Seide und Zeug probirt (s. Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 435).

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897. S. 435.

Zeitungsdruck). Eine fixirte, jedoch nicht vergoldete Photographie auf Arrow-root- oder Harzpapier wird mittels einer Feder und chinesischer Tusche überzeichnet und nach dem Trocknen in eine Lösung von 100 ccm Fixirnatron (circa 1:8), welche unmittelbar vor dem Gebrauche mit 10 bis 15 ccm einer Lösung von rothem Blutlaugensalz (1:10) versetzt worden war, gelegt; das Silberbild verschwindet rasch und gänzlich und lässt die Tuschzeichnung zurück; man wäscht mit Wasser (ohne die Tuschzeichnung mechanisch zu verletzen!) und trocknet. — Aehnlich wirkt eine vierprocentige, mit etwas Jodtinctur versetzte Cyankaliumlösung[1]), wogegen Quecksilberchloridlösungen weniger präcis wirken. — Die schwarz auf weissem Grunde zurückbleibende Federzeichnung wird wie üblich aufgenommen und zur Cliché-Erzeugung verarbeitet.

2. Rauchbilder, d. s. gebleichte Silberphotographien, welche durch Einwirkung von Tabakrauch sich bräunen und dadurch sichtbar werden, erzeugt man aus unvergoldetem Salzpapier. Am besten dient hierfür reines Rivespapier, welches (ohne Benutzung von Arrow-root) mit einer zehnprocentigen Lösung von Chlorammonium gesalzen, getrocknet und in einem zehnprocentigen Silberbade sensibilisirt wurde. Die Copien wurden wie gewöhnlich fixirt und gewaschen, dann in eine gesättigte Lösung Quecksilberchlorid in Wasser gelegt, worin das Bild rasch ausbleicht (Bildung von weissem Chlorsilber und Quecksilberchlorür), man spült wieder ab und trocknet. Ammoniakdämpfe, sowie der an Ammoniak reiche Tabakrauch[2]) bräunen das Bild.

3. Zauberphotographien. Die nach der soeben beschriebenen Art mittels Quecksilberchlorid gebleichten Silberbilder können (anstatt mittels Ammoniakdämpfen) auch mittels wässeriger Lösungen, z. B. mittels einer Lösung von Fixirnatron oder Natriumsulfit oder Alkalien, mit brauner Farbe zum Vorschein gebracht werden. Derartige Bilder wurden (nebst Fixirnatron) vor vielen Jahren[3]) als Spielzeug unter dem Namen „Zauberphotographien" in den Handel gebracht und tauchen in neuerer Zeit wieder auf, indem mit Fixirnatron getränktes Fliesspapier, welches in befeuchtetem Zustande auf die mit Quecksilberchlorid gebleichten Photographien gelegt, als „Entwicklungspapier" beigegeben wurde.

---

1) Vergl. Abschwächer für nasse Collodionplatten. Bd. II dieses Handbuchs.

2) Die Rauchbilder und damit versehene Cigarrenspitzen hatte zuerst Grüne in Berlin eingeführt (Phot. Archiv 1867. S. 409).

3) Die Zauberphotographien wurden von E. Grüne in Berlin im Jahre 1866 eingeführt (Phot. Archiv 1866. S. 141, 173, 227, 432; Phot. Corresp. 1866. S. 133; Phot. Mitth. Bd. 3, S. 6, 77 und 99); die Erfindung dieser Methode ist jedoch viel älter und bis auf Herschel in die vierziger Jahre zurückzuführen (K. de Roth, Phot. Archiv 1867. S. 58).

ZEHNTES CAPITEL.

ALBUMINPAPIER.

Unter dem Namen Albumin versteht man eine Gruppe von thierischen oder auch vegetabilischen Substanzen, wovon als Typus das Eiweiss (Albumin) aus Hühnereiern zu betrachten ist. Zur Fabrikation von „Albuminpapier“ wird stets frisches, flüssiges Hühnereiweiss benutzt; Versuche, das getrocknete Hühnereiweiss oder Blutalbumin hierfür zu verwenden, haben bisher noch zu keinem befriedigenden Resultate geführt.

Das Eiweiss in den Eiern ist in ein Fächerwerk von feinen Membranen eingeschlossen. Durch Schlagen des Weissen der Eier werden die Membranen zerrissen, und das Eiweiss kann sich in Wasser auflösen. Wässeriges Eiweiss gerinnt beim Erhitzen auf ungefähr 65 Grad C. bis 80 Grad C.; getrocknetes Eiweiss kann jedoch wesentlich höher erhitzt werden, ohne unlöslich zu werden. Durch viele Metallsalze wird das Eiweiss unlöslich ausgeschieden (coagulirt), z. B. durch Silberlösung, Kupfer-, Cadmium-, Blei- und Quecksilbersalze. Die unlösliche Verbindung, welche durch Vermischen von Silbernitrat mit Eiweiss entsteht, nennt man Silberalbuminat; dasselbe ist eine weisse, in Wasser unlösliche Masse von der Formel $C_{72} H_{112} N_{18} S O_{22} + Ag OH$, welche sich im Lichte dunkel färbt. Das Albuminpapier enthält nach dem Sensibilisiren auf dem Silberbade einen unlöslichen Ueberzug von Silberalbuminat, welcher je nach seiner Herstellung mehr oder weniger starken Glanz besitzt und Copien von grosser Feinheit, Brillanz und schönem Farbentone gibt.

Das Copirverfahren auf Albuminpapier, mit seinen glänzenden, warmbraun bis violettschwarz gefärbten Bildern, war während der sechziger bis neunziger Jahre in der Photographie am meisten angewandt. Dann wurden Celloïdin- und Aristopapiere immer beliebter, da deren Glanz beliebig regulirt werden konnte (Glanz- und Mattpapier) und sie in fertig gesilbertem Zustande auf den Markt kamen. Es lässt sich nicht leugnen, dass die Anwendung von Albuminpapier in der Praxis relativ zurücktritt und nur mehr für den Berufsphotographen von Belang ist,

weil die Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und mechanische Verletzung günstiger als bei den meisten Emulsionspapieren ist, jedoch ist die Haltbarkeit gegen Vergilben nicht sehr befriedigend.

In neuerer Zeit wird die Fabrikation der Emulsionspapiere fortwährend verbessert, und das Albuminpapier hat steigende Concurrenz zu erleiden. Wenn auch die Bedeutung des Albuminpapieres für die Photographie nicht mehr von jener Grösse ist, wie vor Jahren, so repräsentirt seine Fabrikation dennoch eine bedeutende Industrie, welche den Hauptsitz in Deutschland hat[1]), während Oesterreich[2]), Frankreich und andere Länder weniger davon produciren, sondern aus Deutschland viel importiren.

Als Rohpapier dient in der Regel 8 Kilo- oder 10 Kilopapier von Rives (46 × 58 cm); stärkeres Papier hat nur dann einen Vortheil, wenn die Bilder auf schwarzen Carton aufgeklebt werden sollen, weil bei dünnerem Papier die schwarze Farbe der Unterlage durchschimmert und die Weissen der Bilder schädigt; sonst ist das dünnere Papier günstiger, weil es leichter sich auswäscht und weniger zu Blasenbildung beim Fixiren neigt. Grössere Formate werden auf stärkerem Papier (12, 13 Kilopapier bis 20 Kilopapier, im Formate 58 × 92 cm, d. i. sogen. Doppelformat, oder 65 × 82 cm, oder vierfaches Format auf 39 Kilopapier, 92 × 116 cm) hergestellt; die kleineren Formate werden ringsum circa 1 cm weit beschnitten, die grösseren aber unbeschnitten geliefert. (NB. Die Gewichte der Papiere gelten pro 500 Bogen.)

Die Albuminpapiere des Handels theilt man in zwei Sorten, nämlich einfach albuminirtes und doppelt albuminirtes Papier, je nachdem es ein- oder zweimal mit Eiweiss überzogen wurde[3]). Das Erstere wird fast gar nicht mehr verwendet, sondern fast ausschliesslich doppelt albuminirtes Papier, welchem sehr verschiedene Namen von den betreffenden Fabriken beigelegt werden (Brillant-, Emailpapier u. s. w.).

Papiere mit starker Eiweisschicht haben hohen Glanz, glatte Oberfläche und geben brillante Drucke; zugleich vergolden sie schwerer als schwach albuminirte Papiere und sind dem Springen der Schicht viel mehr ausgesetzt.

In den Handel kommt Papier von I. und II. Qualität, welche letztere sich insbesondere durch Präparationsfehler (Ungleichmässigkeiten, Bläschen u. s. w. in der Schicht), seltener durch minderwerthiges Rohpapier, von der I. Qualität unterscheidet.

Das Albuminpapier ist unansehnlich, sogar in reinem Zustand schwach gelblich, weshalb sogar weisses Albuminpapier schwach gebläut werden muss. Die gangbarsten Sorten sind aber Rosa (in vier Nuancen) und Blauviolett (Mauve, Violett, Blau, Blaupensée), jedoch auch bläuliche und andere Nuancen.

Die Albuminpapiere müssen viel stärker gefärbt sein, als die endgültigen Bilder erscheinen sollen, weil der grösste Theil der Farbe durch die Einwirkung der photographischen Bäder ausgewaschen wird und nur eine Spur zurückbleibt.

---

1) Deutsche Fabriken von Albuminpapier sind: Die Dresdener Albuminpapierfabrik-Actiengesellschaft (Dresden N.), die „Vereinigten Fabriken photographischer Papiere“ in Dresden-A., J. Formstecher in Offenbach a. M., Trapp & Münch in Friedberg bei Frankfurt a. M., F. Dyk & Co. in Aachen u. A.

2) Fabrik von Dr. E. A. Just in Wien (Untermeidling).

3) Ein dreimaliges Ueberziehen des Papieres mit Albumin ist unthunlich.

I. Fabrikation des Albuminpapieres.

Es wird Rives- oder Steinbachpapier mit einer Mischung von Eieralbumin mit etwas Chlorid in geeigneter Weise überzogen.

Man verwendet frische Eier[1]), wovon ungefähr drei Dutzend für 1 Liter Eiweiss gebraucht werden; für 500 Bogen Papier sind durchschnittlich 9 Liter Eiweiss nöthig[2]).

Die Eier werden geöffnet, das Eiweiss vom Dotter getrennt, letzteres mit Salz conservirt und zu anderen technischen Zwecken (Lederfabrikation u. s. w.) verwendet, während das Eiweiss zu Schaum geschlagen wird. Fig. 43 zeigt das Trennen des Eiweisses vom Eigelb und Fig. 44 das Schlagen[3]) des Eiweisses zu Schaum mittels durch Dampfkraft in Rotation versetzter Trommeln, wie es in der Dresdener Albuminpapierfabrik geschieht. Dann kommt es in grosse Gefässe, wo es längere Zeit (2 bis 3 Tage) steht, bis das Eiweiss wieder flüssig geworden ist. Albuminflüssigkeit ist sehr schleimig und läuft schwierig durch Papierfilter, muss daher durch Stehenlassen in hohen Gefässen geklärt werden. — Manche Fabriken verwenden das Eiweiss, sowie es geklärt ist (z. B. die Albuminpapierfabrik von Trapp in Friedberg bei Frankfurt a. M., Privatmittheilung), während andere das Eiweiss erst nach einer Woche oder später gebrauchen, bis es eine Art Fäulniss oder Gährungsprocess erleidet, übelriechend wird, aber dann mehr Glanz gibt[4]), das Silberbad nicht so bald durch Bräunung verunreinigen soll, als frisches Eiweiss, und leichter vergolden soll; „gegohrenes“ Eiweiss ertheilt den Papieren einen unangenehmen Geruch, was keineswegs als Zeichen von Verderbniss aufzufassen ist.

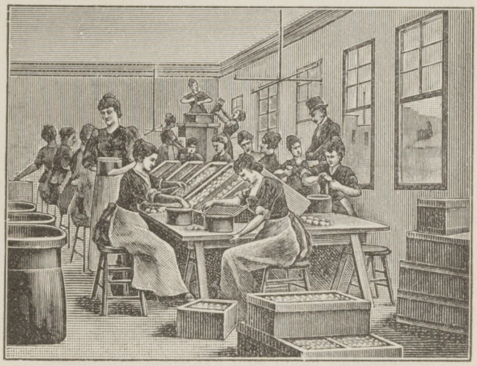


Fig. 43. Trennung des Eiweisses vom Eigelb.

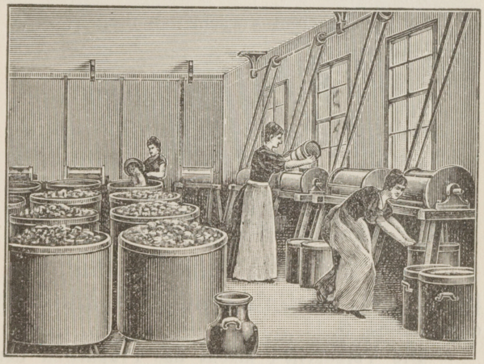


Fig. 44. Schlagen des Albumins zu Schaum.

In der Dresdener Albuminfabrik z. B. wird das Eiweiss stets einem „Gährungsprocess“ unterzogen (Privatmittheilung), und zwar geschieht dies in hohen Gefässen in der Gährstube (Fig. 45), worin es eine Reihe von Tagen bleibt; während dieser Zeit scheiden sich Hahnentritt und das Zellengewebe vollständig aus. Ist die

1) Kalk-Eier sind hierfür wenig empfehlenswerth (Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4. S. 117).

2) Phot. Wochenbl. 1884. S. 246; Brit. Journ. Phot. 1884. S. 368.

3) Auch beschrieben in „The Photogram“.

4) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117.

Gährungszeit vorüber, so wird das Eiweiss zum zweiten Male (in der Regel mit der Hand durch Schlagen mit Besen) zu Schaum geschlagen, wodurch eine weitere Reinigung desselben erfolgt. Das geklärte und gereinigte Eiweiss wird nunmehr mit den Chlorsalzen und Farben versetzt, durch grobporige Filter filtrirt (Schwamm u. s. w.), und ist zum Auftragen auf Papier bereit.

Die Zusammensetzung der Eiweissmischung ist von grossem Einfluss auf das Endresultat. Man benutzt als Chlorid meistens Chlorammonium oder Chlornatrium; seltener wird Chlorbaryum[1]) empfohlen. Die Qualität des Chlorides ist jedoch auf das Verhalten der Albuminpapiere von viel geringerem Einfluss[2]) als die Quantität desselben.

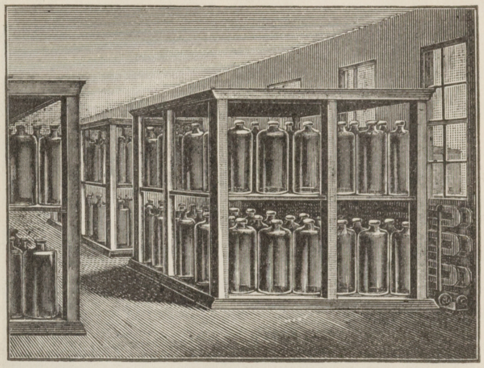


Fig. 45. Raum zum Faulen des Albumins.

Albumin mit grossem Gehalt an Chlorid ist empfindlicher und gibt weichere Copien; mit wenig Chlorid liefert es langsamer, aber brillanter copirendes Papier. Man fügt auf 100 Thl. flüssiges Eiweiss 1 bis 3 Thl. Chlorid[3]) zu; gegenwärtig beträgt der Salzgehalt gewöhnlich $^5/_4$ Procent.

Zur Herstellung von Albuminlösungen zum Ueberziehen von Papier kann eine der hier angegebenen Vorschriften dienen:

	Nach: Hardwich		Abney	Kleffel	Liesegang
	I	II	III	IV	V
Eiweiss	72 ccm	100 ccm	72 Thl.	900 Thl.	800 Thl.
Wasser	24 „	—	22 „	300 „	200 „
Chlorammonium . .	2 g	1—1,6 g	1—2 „	18 „	15—20 „
Chlornatrium . . .	—	—	—	7 „	—
Weingeist	—	—	$2^1/_2$ „	50 „	—

Vergl. Hardwich, Manual d. Phot. Chem. 1863; Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 204; Kleffel, Handbuch d. Phot. 1880. S. 282; Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 11.

Die Vorschrift I macht das Präpariren der Schicht leichter möglich, weil die Flüssigkeit nicht sehr dick ist; II gibt eine mehr firnissartige Oberfläche; nehmen die

---

1) Lyte (Journ. Phot. Soc. London 1853. Bd. 1, S. 116). — Towler (Phot. Archiv 1867. S. 127). — England (Phot. Archiv 1865. S. 143) mischt Chlorbaryum mit Chlorammonium.

2) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117.

3) Anfang der sechziger Jahre salzte man ziemlich stark (2 bis $2^1/_2$ Proc. Chlornatrium) (Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117; M. Lyte, ibid. 1862. Bd. 5, S. 4; Sutton, ibid. Bd. 5, S. 45). — Lyte a. a. O. und Ponting (Phot. Schwierigkeiten 1863. S. 50) geben an, dass der Chloridgehalt 2 Proc. nicht übersteigen soll. — Seit den siebziger Jahren wird das schwach gesalzene Albuminpapier mit Vorliebe erzeugt, weil man bei seiner Anwendung die Negative nicht so kräftig zu verstärken braucht (H. W. Vogel, Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 137).

Papiere das Albumin nicht rasch an, so empfiehlt Hardwich Zusatz von etwas Weingeist, was auch Abney und Kleffel empfehlen und auch bei der Fabrikation von Albuminpapier im Grossen geschieht.

Fig. 46. Schwimmenlassen des Papieres auf dem flüssigen Albumin.

Mitunter wird Zusatz von etwas Essigsäure[1]) oder Citronensäure[2]) zum Eiweiss empfohlen, welche Zusätze dasselbe flüssiger machen und die Haltbarkeit der Papiere nach dem Silbern erhöhen; Citrate, Tartrate in der Salzung scheinen sich nicht bewährt zu haben, noch weniger der Zusatz von Bromsalzen (s. S. 22), welche die Empfindlichkeit auf Kosten der Brillanz und Schönheit der Farbentöne der Copien erhöhen. Ammoniakzusatz zum Albumin ist ungünstig[3]).

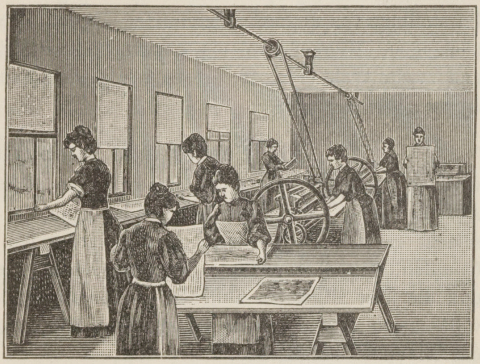


Fig. 47. Satiniren des Albuminpapieres.

Je geringer der Wasserzusatz zum Albumin ist, desto grösser ist der Glanz der Schicht, jedoch ist das Ueberziehen des Papieres schwieriger; starke Verdünnung bewirkt Abnahme des Glanzes[4]).

Zum Färben der Albuminmischung dient Anilinroth, Methylviolett, Methylenblau oder andere Anilinfarben, welche aber leider im Lichte bald ausbleichen[5]).

Das Ueberziehen des Papieres mit der Albuminschicht geschieht in einzelnen Bogen, durch Schwimmenlassen auf der in flache Tassen gegossenen Albuminmischung. Man muss sich vor der Bildung von Luftbläschen sorgfältig in Acht nehmen, etwa vor-

1) Empfohlen von Sutton (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5. S. 45), dann von Homolatsch (Phot. Corresp. 1874. S. 78), welcher auf 1 Liter Eiweiss circa 2 ccm Eisessig noch vor dem Schlagen zu Schaum und vor der Gährung zufügt.

2) Empfohlen von Hardwich (Phot. Archiv 1861. S. 57).

3) Davanne empfahl anfangs Ammoniakzusatz (Bull. Soc. franç. 1857. S. 361), kam aber später davon ab (Barreswil u. Davanne, Handb. d. Phot. Chemie. 1863. S. 310).

4) Verdünnt man gesalzenes Eiweiss mit gleichem Volumen entsprechend verdünnter Chlorammoniumlösung, so erhält man Albuminpapier von geringem Glanz, welches mehr schwarze Töne gibt (Brit. Journ. Phot. 1884. S. 401; Phot. Wochenbl. 1884. S. 252).

5) Rosenfarbiges Krapp-Papier, dessen Färbung beständiger ist und das um das Jahr 1863 in den Handel kam (Phot. Mitth. Bd. 17. S. 17. S. 16 und Bd. 21, S. 206; Phot. Archiv 1863. S. 13), hat sich nicht eingebürgert.

handene Luftblasen lässt man durch ruhiges Stehen an die Flüssigkeitsoberfläche steigen und streift sie mittels Löschpapier ab. Das Papier wird an zwei Ecken gefasst, nach unten gebogen und auf die Flüssigkeit gelegt, die Mitte zuerst, dann allmählich die beiden Ecken, ohne die Rückseite zu benetzen; nach 1 bis 2 Minuten hebt man das Papier ab, lässt abtropfen, sammelt den Ablauf und hängt (sobald nichts mehr abtropft) auf Stäben und Schnüren zum Trocknen auf (Fig. 46). Diese Operation geschieht in mässig erwärmten (35 Grad bis höchstens 50 Grad C.) und gut ventilirten Räumen; das rasche Trocknen ist zur Erzielung von hohem Glanze erwünscht.

Fig. 48. Sortiren des Albuminpapieres.

Die einmal albuminirten Papiere werden zwischen polirten Zinkplatten unter hohem Drucke einer Satinirmaschine (zwischen Stahlwalzen) geglättet („satinirt“) (Fig. 47) und hierauf (zur Darstellung von doppelt albuminirtem Papier) nochmals in derselben Weise mit Eiweiss überzogen. Hierauf wird ein zweites Mal satinirt, das Papier einer Sortirung in erste und zweite Wahl (Fig. 48) unterzogen, beschnitten, mit der Fabriksmarke versehen und ist nun versandtfertig.

II. Papier mit coagulirtem Albumin

wird gegenwärtig nicht mehr erzeugt; man stellte es vor ungefähr 30 Jahren in der Absicht her[1]), schwächere Silberbäder benutzen zu können, ohne dass die Albuminschicht in den Bädern sich auflöst; schwache Silberbäder sind aber aus anderen Gründen (Mangel an Brillanz und Tiefe der Schwärzen) nicht empfehlenswerth (s. unten), und die jetzt allgemein üblichen starken Silberbäder coaguliren das Eiweiss ohnedies vollkommen, folglich wurde die unsichere Manipulation des Coagulirens (Gerinnenlassen) des Albumins aufgegeben.

III. Doppelseitig albuminirtes Papier

wurde versucht, um dem Papiere grössere Haltbarkeit zu ertheilen[2]), jedoch werden die Waschoperationen erschwert u. s. w., so dass man derartige Fabrikationen eingestellt hat.

IV. Aufbewahren des Albuminpapieres.

Das albuminirte Papier hält sich lange Zeit unverändert. Es ist besser, dasselbe an kühlen und eher mässig feuchten als an zu trockenen Orten aufzubewahren. In heissen und trockenen Localen wird die Eiweiss-

1) Le Grice (Erfahrungen auf d. Gebiete d. prakt. Phot. 1857. S. 99) liess oberflächlich getrocknetes Albuminpapier mit der Rückseite auf siedendem Wasser schwimmen; später benutzte man Wasserdampf. — Erhitzen von trockenem Albumin (ohne Feuchtigkeit) bewirkt sehr mangelhaftes Coaguliren, ebenso Eintauchen in Alkohol oder Aether (Simpson, Phot. Archiv 1863. S. 8; Cordier, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 7, S. 30).

2) James Beckett, Phot. Corresp. 1875. S. 17.

schicht leicht hornartig und hart und nimmt dann das Silberbad nicht mehr gleichmässig an (dies kann die Ursache der Entstehung von Blasen in der Schicht oder von „Masern“ im Goldbade sein). Man kann es durch Legen in einen feuchten Keller oder kurzes Einschlagen in etwas feuchtes Löschpapier verbessern.

Das Albuminpapier wird am besten flach verpackt. Wenn man es in kleinen Partien rollt, soll die Albuminseite nach aussen liegen. Wird das Papier mit der Albuminschicht nach innen gerollt, so erhält es leicht unzählige Risse, welche bei den folgenden Operationen allerlei Fehler verursachen.

Einschlagen des Albuminpapieres in Wachspapier oder andere Luft und Licht abschliessende Hüllen ist empfehlenswerth, sowohl weil das zu starke Austrocknen des Papieres als auch Ausbleichen der rosa oder anders gefärbten Papiere an den Rändern verhütet wird.

V. Das Positiv-Silberbad für Albuminpapier.

Das Albuminpapier wird durch Schwimmenlassen auf einer starken Silbernitratlösung, welche man (zum Unterschiede von den im Negativ-Collodionverfahren gebräuchlichen Bädern) „Positiv-Silberbad“ nennt, sensibilisirt. Jeder Eiweissbogen nimmt eine seinem Salzgehalt äquivalente Menge Silbersalz auf, andererseits wird ein beträchtlicher Theil von Silbernitrat theils zur Bildung von Silberalbuminat verwendet, theils mechanisch absorbirt (s. S. 107 und 120). Ein schwaches Silberbad erschöpft sich rasch, es wird mit jedem Bogen silberärmer, und bald sinkt sein Silbergehalt auf eine Stufe, wo es zur Sensibilisirung des Bogens nicht mehr genügt und dann matte und flaue Bilder gibt oder das Eiweiss nicht mehr völlig coagulirt. Ein starkes Silberbad (z. B. 1:10) wird ebenfalls durch den Gebrauch silberärmer, doch bei Weitem nicht so rasch wie ein schwaches.

Durch starke Silbernitratlösung wird eine auf Papier aufgetragene Albuminschicht völlig unlöslich gemacht („coagulirt“); verdünnte Silberlösungen oder ammoniakalische Silberlösungen bewirken ein unvollständiges Coaguliren des Albumins, welches sich auflöst und das Bad bräunt. Setzt man jedoch zur Silberlösung fremde Metallsalze u. s. w. hinzu, so bewirken auch schwächere Silberbäder das völlige Coaguliren (s. S. 128).

Die lichtempfindliche Schicht bei gesilbertem Albuminpapier besteht aus Chlorsilber, Silberalbuminat und Silbernitrat, welches letztere als Sensibilisator und „Krafterhöher“ wirkt.

Die beste Concentration des Silberbades ist eine Lösung von 1 Thl. Silbernitrat in 8 bis 10 Thl. Wasser; schwächere Bäder coaguliren das Albumin nicht mehr völlig, ein Theil löst sich auf, macht die Bilder minder glänzend und verdirbt das Silberbad. Stärkere Silberbäder sind kostspieliger, ohne besser zu wirken, somit nutzlos.

Zur Darstellung des Silberbades löst man 10 g Silbernitrat in 100 ccm destillirtem Wasser. Das Bad wird in der Regel ohne weiteren Zusatz verwendet.

Eine saure Reaction des Silberbades macht wohl die Papiere haltbarer (s. unten), erschwert aber das Tonen im Goldbade. Deshalb

empfiehlt es sich für gewöhnliches Albuminpapier das Silberbad neutral oder schwach alkalisch zu halten. Sehr günstig wirkt der von vielen Photographen empfohlene[1]) Zusatz von Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat[2]) zum Silberbade. Man stellt eine Lösung von 1 Thl. eines dieser Salze in 10 Thl. Wasser her und fügt tropfenweise davon zum Silberbade zu, bis sich ein deutlicher, flockiger, weisser Niederschlag von Silbercarbonat bildet. Dieser weisse Niederschlag bleibt stets in der Flasche; man darf ihn nicht abfiltriren, denn er besitzt die Eigenschaft, die vielleicht mit saurem Albumin in das Bad gelangende Säure zu neutralisiren und schützt ferner das Bad vor dem Rothwerden durch die in das Bad kommenden organischen Bestandtheile des Papieres.

Ein weiterer Vortheil des Zusatzes von kohlensaurem Natron zum Silberbade ist ferner, dass es das Entstehen von jenen warmen purpurnen Farbentönen der Bilder im Goldbade begünstigt, welche man mit völlig neutralen oder sauren Bädern schwer erhält. Vor dem Gebrauche giesst man die klare Flüssigkeit ab; sowie man die Sensibilisirung beendigt hat, gibt man es in dieselbe Flasche zurück.

Die Verstärkung des Silberbades nach öfterem Gebrauche durch Zusatz von Silbernitrat wird deshalb erforderlich, weil das Albuminpapier zur Bildung von Chlorsilber und Silberalbuminat dem Bade Silber entnimmt und deshalb das Bad ärmer an Silber wird. Man nimmt an, dass ein Bogen Albuminpapier durch Aufsaugen durchschnittlich 10 ccm Silberbad (1:10) mechanisch aufsaugt, was 1 g Silbernitrat entspricht, und überdies noch weiter 1 g Silbernitrat dem Bade durch chemische Bindung entzieht. Alles in allem braucht somit ein Bogen Albuminpapier 2 g Silbernitrat und 10 ccm Flüssigkeit. Da jedoch 10 ccm Silbernitrat nur 1 g Silbernitrat enthalten, so wird das Bad durch jeden Bogen um 1 g Silbernitrat ärmer, so dass es schliesslich kraftlose Bilder geben würde (vergl. S. 107 und 125). Um dem vorzubeugen, d. h. das Bad auf normalem Silbergehalt zu erhalten, fügt man nach beendigtem Silbern für jeden präparirten Bogen 10 ccm einer Lösung von 1 Thl. Silbernitrat in 5 Thl. Wasser zu. — Wird eine grössere Anzahl von Bogen gesilbert, so empfiehlt sich dieser Zusatz nach je 6 bis 8 Bogen.

A. Veränderungen des Positiv-Silberbades nach längerem Gebrauch und dessen Wiederherstellung.

Oftmals benutztes Positiv-Silberbad enthält die durch Doppelzersetzung des in der gesalzenen Albuminschicht enthaltenen Alkali-

---

1) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 240; Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 14; Rotter, Deutsche Phot. Ztg. 1879. S. 179 u. A.

2) Aehnlich wirkt eine kleine Menge Magnesia oder andere basische Substanzen.

chlorides und des Silbernitrats entstandenen Nitrate, sowie organische Substanz aus dem Albuminpapier. Mitunter häuft sich die letztere derartig im Silberbade an, dass dasselbe braun gefärbt wird. Schwache Bräunung macht das Bad nicht unbrauchbar; eine stärkere Bräunung schädigt die Weissen des Papieres.

Braun gewordene Silberbäder lassen sich am besten durch Umschütteln mit Kaolin oder einem anderen indifferenten Pulver[1]) entfärben. Die Wirkung ist eine rein mechanische, indem die Färbung mit dem Klärpulver zu Boden gerissen wird. 10 bis 20 g reines Kaolin[2]) genügen für 1 Liter Silberbad; man schüttelt heftig, lässt absetzen und filtrirt. Auch Schütteln mit Magnesia (2 g pro 1 Liter Bad) wirkt günstig[3]).

Andere Klärmittel haben sich weniger bewährt[4]), dagegen bewirkt man eine durchgreifende Reinigung des Positivbades durch Erhitzen und Eindampfen auf die Hälfte, wobei der grösste Theil der Unreinigkeit sich ausscheidet und abfiltrirt werden kann; schliesslich setzt man wieder soviel reines Wasser zu, als verdampft wurde[5]). Eventuell kann man das Silberbad zum Trocknen eindampfen und schmelzen[6]); jedoch muss man sich vor der Entstehung von Knallsilber oder verpuffenden Mischungen von Silbernitrat mit organischen Verbindungen in Acht nehmen.

B. Verschiedene Zusätze zu dem Positiv-Silberbad.

1. Säuren. Die schwach sauren Silberbäder ertheilen den gesilberten Albuminpapieren grössere Haltbarkeit, was namentlich im Sommer bemerkbar ist. Man hat z. B. das Positiv-Silberbad (neben anderen Zusätzen) mit 1 Tropfen Salpetersäure auf 100 ccm versetzt[7]), aber solche Papiere geben weniger reiche Töne und vergolden schwerer als solche, welche mit neutralen oder alkalischen Bädern vergoldet sind.

---

1) Z. B. Spodium (Rati, Phot. Corresp. 1876. S. 119).

2) Enthält unreines Kaolin beträchtliche Mengen von Calciumcarbonat, so soll dasselbe durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure eliminirt werden, weil das Calciumcarbonat das Silberbad unter Fällung von Silbercarbonat zersetzt und schwächt.

3) Louis Van Neck (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1891. S. 518).

4) Z. B. Erzeugung von Niederschlägen im Silberbade auf chemischem Wege, wie von M. Lyte vorgeschlagen wurde, mittels Natriumcitrat oder Natriumphosphat und Carbonat (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 4). — Das für das Negativ-Silberbad (s. nasses Collodionverfahren, Bd. II., S. 242) sehr wichtige Reinigungsmittel mittels Kaliumhypermanganat, welches auch für Positiv-Silberbäder anwendbar und wirksam ist, hat für letzteres bei weitem nicht jenen Werth, wie für ersteres.

5) England, Phot. Corresp. 1869. S. 181; W. Heighway, Portrait-Photographie. 1877. S. 110.

6) Heighway a. a. O.

7) Phot. Archiv 1864. S. 470.

Ist das Silberbad mit Salpetersäure oder Essigsäure[1]) angesäuert, so zersetzt sich das damit gesilberte Papier im Dunkeln weniger leicht als solches, welches mit alkalischen Bädern bereitet ist.

Günstiger als diese Säuren wirken Citronensäure oder Weinsäure, welche besonders zu Silberbädern für haltbares Papier verwendet werden (s. unten). Jedoch vergolden diese Papiere schwerer als auf neutralen Bädern gesilberte und müssen vor dem Tonen sehr gut gewaschen werden.

Auch Borsäure[2]) und Ueberchlorsäure[3]) wurden zugesetzt, um die Haltbarkeit der sensibilisirten Papiere zu erhöhen.

2. Zusatz von unorganischen Salzen zum Silberbade. Viele dieser Zusätze zum Silberbade haben grösstentheils den Zweck, schwache Silberbäder verwenden zu können, welche für sich allein die Albuminschicht nicht genügend unlöslich machen, weshalb man diese Wirkung durch beigemischte fremde Metallsalze zu erzielen suchte.

Verschiedene Nitrate. Fügt man zu einem Silberbade reichlich Ammonium-, Kalium- oder Natriumnitrat hinzu, so kann dasselbe einen beträchtlich geringeren Silbergehalt besitzen, ohne die Albuminschicht aufzulösen, als dies bei reiner Silbernitratlösung möglich ist, wie bereits Schultner im Jahre 1865 nachwies[4]). Zugleich wird durch gewisse Nitrate die Haltbarkeit der gesilberten Papiere etwas erhöht (z. B. mit Ammoniumnitrat, Magnesiumnitrat, weniger mit Kalium- oder Natriumnitrat).

Dadurch wollte man den Silberverbrauch herabsetzen, und es wurden viele Vorschriften für solche „sparsame Silberbäder“ angegeben.

Wenn auch thatsächlich durch diesen Vorgang bis zu einer gewissen Grenze der Silberverbrauch vermindert wurde, so ergaben sich andererseits mancherlei Uebelstände beim Copiren, wie z. B. mangelhafte Brillanz der Copien, schweres Tonen im Goldbade u. s. w. Gegenwärtig ist man wohl allgemein zu den einfachsten Verhältnissen zurückgekehrt und findet die gemischten Silberbäder kaum mehr in praktischer Verwendung.

Die mitunter dem Silberbade zugesetzten hygroskopischen Substanzen (Ammoniumnitrat, Zucker, Glycerin) haben nur in sehr trockenem Klima einen Zweck, damit die Papiere die zur Erzeugung kräftiger Drucke erforderliche Feuchtigkeit enthalten. Für gewöhnlich sind sie aber unnützlich.

A. Trapp[5]) silbert mit: 1 Thl. Silbernitrat, 2 Thl. salpetersaurem Ammoniak, 15 Thl. Wasser und einigen Tropfen Ammoniak oder ewas doppeltkohlensaurem Natron zur Neutralisation. Dieselbe Vorschrift gab T. A. Gray[6]). Das Papier wird durch den Gehalt an Ammoniaksalz haltbarer. Ratti setzte ausserdem noch Zucker zu[7]).

Ein Silberbad, welches $^1/_{16}$ Silbernitrat und $^1/_{16}$ Ammoniumnitrat enthält, gibt gute Albumincopien, nicht aber ohne den letzteren Zusatz; Ammoniakräucherung des trockenen gesilberten Papieres ist vortheilhaft. Die Silberersparniss soll gegenüber

---

1) Z. B. empfohlen von Sutton (Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 47).
2) Heese, Phot. Corresp. 1867. S. 86. Phot. Mitth. Bd. 3, S. 135.
3) Phot. Corresp. 1875. S. 257.
4) Phot. Corresp. 1865. S. 109.
5) Phot. Corresp. 1882. S. 178. Phot. Wochenbl. 1882. S. 271. Pizzighelli mischt 10 Thl. Silbernitrat, 10 Thl. Ammonium- oder Natriumnitrat und 100 Thl. Wasser (Phot. für Touristen. 1886. S. 342).
6) Phot. Archiv. 1871. S. 53.
7) Phot. Corresp. 1876. S. 119.

einem Silberbade 1:8 ungefähr 50 Proc. betragen[1]. — Denselben Effect haben die in früherer Zeit empfohlenen[2]) Mischungen von Silbernitrat und Ammoniak, welche nachher mit Salpetersäure neutralisirt wurden.

Zu demselben Zwecke wurde ein Zusatz von Kaliumnitrat[3]), Natriumnitrat[4]) angewendet. Wilde fügte ausser Natriumnitrat noch Natriumphosphat und Aether hinzu[5]). — Ein Zusatz von Magnesiumnitrat wurde ebenso häufig wie Ammoniumnitrat empfohlen. — Als sparsamstes Silberbad empfiehlt Schnauss[6]): 500 ccm Wasser, 32 g Kalisalpeter, 32 g Magnesiumnitrat und 9 g Silbernitrat. — Monckhoven[7]) mischt salpetersaure Magnesia zum Silberbad, um die Papiere haltbarer zu machen: 100 ccm Wasser, 12 g Silbernitrat, 12 g salpetersaure Magnesia. (Für jeden Bogen Papier setzt man 2 g Silbernitrat zu.)

Ferner wurden dem Silberbade zugesetzt: Cadmiumnitrat[8]), Kobaltnitrat[9]), Bleiacetat[10]), Kupfersalze[11]), Urannitrat[12]) u. a.

Alaun und andere Aluminiumsalze wurden dem Silberbade in der Absicht beigemischt, um die Auflösung des Albumins zu hindern. Anthony empfahl 1871 alaunhaltige Silberbäder[13]) aus 250 Thl. Wasser, $17\frac{1}{2}$ Thl. Silbernitrat und 1 Thl Alaun; die milchweisse Trübung von Silbersulfat wird abfiltrirt. Sollte in einem normalen Silberbade (1:10) sich Albumin auflösen, so kann man auf 30 Thl. Silberbad 1 Thl. Alaunlösung (1:500) zusetzen[14]). Von den schwefelsauren Aluminiumsalzen kann nur ein geringer Theil zugesetzt werden, weil das durch Doppelzersetzung entstehende Silbersulfat schwer auflöslich ist. Dagegen kann salpetersaure Thonerde (Aluminiumnitrat) in reichlicherer Menge zugesetzt werden[15]). Dieses coagulirt zwar das Eiweiss, das Vergolden geht aber schwerer vor sich[16]).

1) Brit. Journ. Phot. 1875. Nr. 799. Bull. Assoc. Belge de Phot. Bd. 2, S. 135.

2) Sutton, Phot. Archiv 1862. S. 2. Palmer, Phot. Monatsblätter. 1862. S. 67.

3) Liesegang, Phot. Archiv 1863. S. 277 (6 Thl Silbernitrat, 15 Thl. Kaliumnitrat, 1000 Thl. Wasser).

4) Sutton, Phot. Archiv 1864. S. 288. Bovey (Phot. Archiv 1867. S. 385) löst 24 Thl. Silbernitrat, 12 Thl. Natriumnitrat, 1 Thl. Zucker und 320 Thl. Wasser; dieselbe Vorschrift gibt Liesegang (Der Silberdruck. 1884. S. 19) und Abney (Instruction in Phot. 1882 S. 201).

5) Phot. Archiv 1868. S. 14; aus Phot. Mitth.

6) Phot. Archiv 1866. S. 47

7) Phot Archiv 1881. S. 125.

8) Schultner, Phot. Corr. 1865. S. 153. Sparsames Silberbad: 1 Thl. Silbernitrat, 1 Thl Cadmiumnitrat, 48 Thl. Wasser; s. auch Phot. Corr. Bd. 7, S. 88 u. Bd. 9, S. 236.

9) Phot. Archiv 1864 S. 94.

10) Newton, Mason, Chapman (Phot. Archiv 1871. S. 221).

11) Diese sollen das Eiweiss sehr gut coaguliren (Brit. Journ. Phot. 1867; Phot. Archiv 1867. S. 252). Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Kupfersalzen werden die Copien dünn und kraftlos (Maxwell, Lyte, Bull. Soc. franç Phot. 1859. S 87) und sollen weniger beständig sein (Lyte, ebenda, S. 90).

12) Simpson, Phot. Mitth. Bd. 5, S. 170.

13) Brit. Journ. Phot. 1871. S. 24, 84. Phot. Archiv 1871. S. 116, 144. Phot. Corresp. 1871. S. 44.

14) Phot. Wochenbl. 1885. S. 409. Philad. Phot. 1885. S. 135.

15) Bull. Soc. franç. 1873. S. 147; aus Brit. Journ. of Phot.

16) Schimann, Phot. Mitth. Bd. S. 32.

Ferner wurde als weiterer Zusatz zum Silberbade ein solcher von Chromalaun empfohlen [1]).

3 Organische Substanzen. Alkohol kann zu dem Silberbade hinzugefügt werden, wenn die Albuminschicht Neigung zeigt, sich aufzulösen [2]) (Zusatz von 3 bis 10 Proc.). Er soll der Blasenbildung vorbeugen [3]) und helfen, wenn das Albuminpapier das Silberbad nicht annehmen will [4]). Jedoch nehmen dann die Copien leicht einen schlechten Ton an [5]). Aehnliche Wirkung zeigt ein Zusatz von Alkohol-Aether [6]). — Ein Zusatz von Glycerin zum Silberbad wurde gemacht, um das Brüchigwerden des Papieres in trockenem Zustande zu verhindern [7]). Auch Zusatz von Gelatine [8]), Kampfer [9]), Zucker [10]) und anderen Substanzen wurde empfohlen, ohne dass sie sich bewährt hätten.

VI. Silberverbrauch beim Copirprocess.

Je nach der Stärke des Albuminpapieres, dessen Chlorgehalt, der Dicke der Albuminschicht, Concentration des Silberbades u. s. w, ist der Silberverbrauch beim Albumin-Copirprocess variabel.

Durchschnittlich nimmt man an, dass ein Bogen Albuminpapier ungefähr 10 bis 11 ccm Silberbad (1:10) aufnimmt und im Ganzen 2 g Silbernitrat theils chemisch, theils mechanisch festhält (s. S. 27, 107 und 126), Hardwich [11]), nach ihm viele Andere nehmen diese Zahl an. Nach Davanne und Girard [12]) verbraucht ein Bogen Albuminpapier (44 × 52 cm) durch chemische Zersetzung, Aufsaugung und unvermeidlichen Verlust 2,5 g Silbernitrat; nach Meicke's Versuchen [13]) ist der Silberverbrauch pro Bogen bei frischem Bade = 2,6 g, bei altem, welches Alkalinitrate enthält, nur 2,0 g Silbernitrat. — Bei Anwendung stärkerer Silberbäder kann der Silberverbrauch auf 3 bis 4 g Silbernitrat pro Bogen steigen.

Albuminpapier enthält nach dem Silbern und Trocknen 4,25 Proc. Silber, nach der Erzeugung der Copien, Waschen und Fixiren der Bilder nur 0,116 Proc. Silber (Pohl, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. S. 195), Zahlen, welche jedoch je nach der Stärke (Dicke) des angewendeten Papieres starken Schwankungen unterworfen sind.

---

1) Bell mischt 440 Thl. Silbernitrat, 5800 Thl. Wasser, 3 Thl. Salpetersäure, 5 Thl. Chromalaun, wodurch die Albuminschicht unlöslich wird (Phot. Wochenbl. 1885. S. 410; aus Philadelph. Phot.).

2) Laborde, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 59. Abney, Instruction in Phot. 1882. S. 201.

3) Phot. Mitth. Bd. 14. S. 30.

4) Boll, Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 60.

5) Suck, Schaarwächter (Phot. Mitth. 1877. Bd. 14, S. 30). Sutton, Phot. Corresp. 1871. S. 193.

6) Wilde, Phot. Mitth. 1877. Bd. 14. S. 30.

7) Feyerabendt setzte z. B. 10 Proc. Glycerin zu (Phot. Mitth. Bd. 9, S. 35).

8) Phot. Archiv 1866. S. 81.

9) Clemons, Phot. Archiv 1871. S. 274.

10) Dadurch soll das Papier weisser gehalten werden (Liesegang, Silberdruck. 1884. S. 19). Bovey, Phot. Archiv 1867. S. 385. Phot. Archiv 1868. S. 20, 280, 331. Buda, Horn's Phot. Journ. 1856. Bd 6, S. 54.

11) Hardwich, Manual d. phot. Chemie 1863. S. 316.

12) Barreswil und Davanne, Handbuch d. phot. Chemie 1863. S. 316.

13) H. W. Vogel, Lehrbuch d. Phot.

Belitski fand in einem Bogen dunkel copirten, fixirten, gewaschenen Albuminpapiers nur 0,048 g Silber, in Salzpapier noch weniger (Eder's Jahrbuch f. Phot f. 1894. S. 239), während Davanne 0,075 g Silber gefunden hatte.

Nach Eder kommen von der im gesilberten Papiere enthaltenen Gesammtmenge Silber im fertigen Bilde bei Albuminpapier-Copien nur 3 Proc. zur Action, während im Negativverfahren immerhin 16 bis 20 Proc. vom Gesammtsilber im fertigen Negativ auftreten [1]).

Ueber Ergänzung von Silberbädern durch Zusatz von Silbernitrat s. S. 107 und 126. — Ueber Analyse von Silberbädern (Argentometer-Proben) s. weiter unten.

VII. Sensibilisiren des Papieres auf dem Silberbade.

Das Sensibilisiren des Albuminpapieres geschieht durch Schwimmenlassen auf der Oberfläche des in einer flachen Schale befindlichen Silberbades (vergl. S. 77). Es ist zweckmässig, einen Glasstab an die Tasse zu legen, das Papier beim Herausnehmen darüber zu ziehen, damit der Ueberschuss des Bades abgestreift wird (s. S. 77). — Das Silberbad soll nicht kälter als 18 bis 20 Grad C. sein, weil kältere Bäder flaue Copien verursachen.

Die Schwimmdauer ist bei Doppel-Albuminpapier im Winter 3 bis 4 Minuten, im Sommer 2 bis 3 Minuten.

VIII. Das Trocknen des gesilberten Papieres

erfolgt durch Aufhängen mittels Holzklammern auf Schnüren. Der Trockenraum soll staubfrei und nur mit gelbem Licht erleuchtet oder finster sein. Mässiges Gaslicht schadet übrigens nicht.

Die Temperatur kann gewöhnliche Zimmerwärme sein; allzugrosse Hitze macht das Papier spröde, es rollt sich stark nach innen und wird dann in der Schicht rissig.

Bei kalter Witterung langsam getrocknetes Papier zeigt oft eine todte Oberfläche; günstig wirkt unter diesen Umständen Erwärmen des Locales, oder man erwärmt eine eiserne Platte mit Gasflammen und stellt diese unter die Papiere.

IX. Räuchern mit Ammoniak

während 5 Minuten [2]) bewirkt bei Albuminpapier etwas rascheres Copiren und etwas leichteres Tonen (s. S. 78); bei starken Silberbädern (1:10) ist der Effect ein wenig bemerkbarer, sondern nur bei silberarmen Bädern oder gewaschenen Papieren (s. S. 133). Deshalb sieht man in der Praxis von dieser Operation meistens ab, obgleich manche Operateure (namentlich in Amerika und England) sie empfehlen.

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1888. S. 74.
2) Sehr langes Räuchern bräunt das Albuminpapier.

Geräuchertes Albuminpapier muss sofort verbraucht werden, weil es sonst seinen Ammoniakgehalt theilweise wieder verliert.

X. Aufbewahrung des sensibilisirten Papieres.

Das auf dem gewöhnlichen neutralen Silberbade sensibilisirte Albuminpapier hält sich nur kurze Zeit weiss und soll am selben Tage verwendet werden. Im Winter halten sich gute Papiersorten 2 bis 3 Tage, im Sommer aber noch weniger. Sie fangen dann an gelblich zu werden, später werden sie braun.

Die vergilbten gesilberten Albuminpapiere verlieren nach dem Fixiren die gelbliche Färbung, wenn das Vergilben noch nicht weit vorgeschritten war, stärker vergilbte Papiere behalten aber einen röthlichgelben Ton und sind unverwendbar.

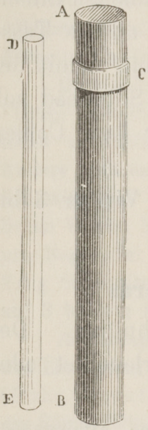


Fig. 49.
Cylinderbüchse von Marion.

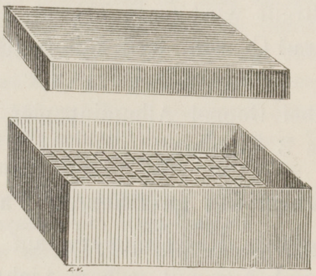


Fig. 50.
Apparat zum Aufbewahren der empfindlichen Papiere.

Unter gewissen Umständen hält sich das sensibilisirte Albuminpapier länger weiss, und man kennt mehrere Methoden des Aufbewahrens:

1. Für kurze Zeit kann man das gewöhnliche gesilberte Albuminpapier conserviren, wenn man es in Wachsleinwand oder Wachspapier[1]), oder in völlig im Lichte geschwärztes, gesilbertes Albuminpapier (Wrabetz) einschlägt; wahrscheinlich wirkt hierbei Abhaltung der Feuchtigkeit.

2. Man legt, nach Leydendecker[2]), gesilbertes Papier zwischen Fliesspapier, das mit einer Auflösung von doppeltkohlensaurem Natron (1:20) oder Soda getränkt und dann getrocknet wurde. Zwischen Lagen (Mappen) von diesem Papier kann man das gesilberte Papier durch mehrere Tage aufbewahren, bis man es gebraucht — Man kann auch hinter das gesilberte Papier im Copirrahmen Fliesspapier legen, welches mit kohlensaurem Natron getränkt ist.

C. Wrabetz schützt Albuminpapier im Copirrahmen gegen Vergilben durch freiwillige Zersetzung, indem er entweder Filtrirpapier, das mit Natriumbicarbonat getränkt ist, in den Copirrahmen hinter das gesilberte Albuminpapier legt, oder an Stelle dessen ein Blatt gesilbertes, im Lichte geschwärztes und unfixirtes Stück Albuminpapier gibt (Phot. Corresp. 1887. S. 262; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1888. S. 478).

---

1) Grasshof, Phot. Archiv 1871. S. 184.
2) Phot. Archiv 1871. S. 128.

3. Aufbewahrung in luftdichten Büchsen an trockener Luft. In gut verschlossenen Büchsen hält sich das gesilberte Papier besser als an freier Luft[1]). Noch viel besser hält es sich in verschlossenen Gefässen mit völlig getrockneter Luft. Dies beobachteten zuerst Davanne und Girard (1859), welche Papiere mehrere Monate lang auf diese Art conservirten[2]), und Marion construirte im selben Jahre[3]) Trockenbüchsen mit doppeltem Boden (Fig. 49) oder analog gefertigte Kasten (Fig. 50) aus Zinkblech, in deren Hohlraum Chlorcalcium zum Absorbiren der Feuchtigkeit sich befindet; diese Trockenbüchsen haben sich später für Platinpapier sehr bewährt, für Albuminpapier entsprechen sie nicht, weil sich die gesilberten Albuminpapiere wohl in der völlig trockenen Luft sehr lange halten, die Schicht aber zu sehr austrocknet, kraftlose Bilder gibt, welche schlecht vergolden[4]), weshalb dieser Arbeitsvorgang ganz aufgegeben wurde.

XI. Herstellung von haltbarem gesilberten Albuminpapier. — Albumin-Dauerpapier.

Das nach den beschriebenen Manipulationen auf neutralen Silberbädern sensibilisirte Albuminpapier wird am besten binnen 12 Stunden (im Sommer), bis einigen wenigen Tagen (im Winter) verarbeitet, sonst werden die Resultate minderwerthig in Ton und in der Brillanz. Das Papier wird von selbst im Finstern bald gelb bis braun, indem der Silbernitratüberschuss auf die organische Substanz des Papieres, sowie die Albuminschicht wirkt. Dagegen gibt es zweierlei Mittel, und zwar sind dies:

a) Auswaschen des Silbernitrates aus dem Silberbade und Ersetzen des Silbernitrates durch andere, der Haltbarkeit minder schädliche Sensibilisatoren.

b) Ansäuern des Silberbades, welches dann haltbarere Schichten liefert.

Bei den zuerst (sub a) namhaft gemachten Verfahren muss das Albuminpapier gesilbert, dann mittels Wasser gewaschen werden, so dass das Silbernitrat entfernt wird und dann nur mehr Chlorsilber und Silberalbuminat zurückbleibt[5]); dieses Papier ist haltbar, ist aber wegen des Mangels an freiem Silbernitrat wenig lichtempfindlich und gibt kraftlose Copien; wird es vor dem Gebrauche Ammoniakdämpfen ausgesetzt,

1) Nach Fleury-Hermagis soll etwas Citronenöl (auf Baumwolle) das in einer luftdicht schliessenden Büchse befindliche gesilberte Albuminpapier conserviren (Phot. Corresp. 1876. S. 56).

2) Bull. Soc. franç. Phot. 1859. S. 8.

3) Bull Soc. franç. Phot. 1859. S. 3.

4) Man suchte diesen Fehler durch Aussetzen an Wasserdampf vor dem Gebrauche zu beheben (Mende, Phot. Archiv 1860. S. 51; Heinlein, Photographikon. 1864. S. 205; Spiller, Moniteur de la Phot. 1879. Nr. 7).

5) Waren Tartrate oder Citrate in der Schicht, so sinkt beim Auswaschen die Empfindlichkeit nicht so bedeutend, weil das schwer lösliche Silbertartrat oder Silbercitrat seinerseits als Sensibilisator wirkt.

so kann man sehr schöne kräftige Copien erhalten, wie Fritz Haugk und Th. Baden im Jahre 1869[1]) zuerst angaben.

In diesem Falle wirkt Ammoniak als Sensibilisator, aber der Umstand, dass das gewaschene Papier erst von Fall zu Fall durch die lästige Manipulation der Ammoniakräucherung verwendbar war, veranlasste die Ablehnung dieser Methode seitens der Praktiker.

Ein günstigeres Resultat liefert das zur ersten Gruppe dieser Methoden gehörige, gewaschene gesilberte Albuminpapier mit salpetrigsaurem Kali (Kaliumnitrit, KNO_2). Nach der von Abney vorgeschlagenen Methode[2]) wird folgendermassen vorgegangen: Das auf einem normalen Silberbade sensibilisirte Papier bringt man der Reihe nach in drei Tassen mit destillirtem Wasser. Das Papier wird dann aufgehängt, bis es abgetropft ist und dann mit der Rückseite auf einem Bade von einem Theil salpetrigsaurem Kali in 20 Thl. Wasser schwimmen gelassen und getrocknet. Noch haltbarer wird das Papier, wenn man statt des neutralen Bades von salpetrigsaurem Kali ein mit Citronensäure[3]) angesäuertes Bad benutzt, z. B.: 480 Thl. Wasser, 10 Thl. salpetrigsaures Kali und 10 Thl. Citronensäure. Für diese Papiere empfiehlt sich Ammoniakräucherung (Abney, The art and pratice of Silver printing. London 1888. S. 37). Man rollt das Papier mit der Eiweissschicht nach aussen auf einen Holzstab und legt schliesslich ein Schutzblatt von Fliesspapier, getränkt mit salpetrigsaurem Kali, herum. Das Papier kann in einer Zinkblechbüchse (s. oben Fig. 49), jedoch ohne Chlorcalcium, aufbewahrt werden. Kräftige Negative geben auf diesem Papiere die schönsten Bilder, bei weniger kräftigen empfiehlt sich zur Vermehrung der Brillanz Räuchern mit Ammoniak.

Aehnlich wie Kaliumnitrit wirken Sulfite.

Zur zweiten Gruppe gehören die Dauerpapiere mit citronensäurehaltigem oder mit anderen Säuren angesäuertem Silberbad. Seely hatte 1859 hierzu Salpetersäure vorgeschlagen[4]), welche

---

1) Phot. Archiv 1869. S. 322; 1870. S. 343. Zwischen Baden und seinem Assistenten Haugk brach über die Priorität der Erfindung dieses Processes ein Streit aus, welcher schwer zu entscheiden ist, da beide in demselben Laboratorium arbeiteten. Haugk hatte das Verfahren etwas früher in Krüger's Phot. Zeitung vom 25. October 1869, Baden im Phot. Archiv vom 12. Novbr. 1869 publicirt (s. Phot. Archiv 1870. S. 322 und 343; Phot. Mitth. Bd. 6, S. 303; ferner vergl. Haugk's Repetitorium der prakt. Phot. 1875. S. 59; Phot. Corresp. Bd 11, S. 134; Phot. Archiv 1871. S. 31, 61, 322, 343).

2) Robinson und Abney, The art and pratice of silver printing 1881. S. 34, Pizzighelli, Handbuch d. Phot. 1886. S. 345.

3) Weinsäure wirkt ähnlich wie Citronensäure; Tartrate und Citrate in der ursprünglichen Präparation scheinen förderlich zu sein.

4) Phot. News 16. December 1859. Horn's Phot. Journ. Bd. 13, S. 63.

jedoch bei weitem nicht so günstig wirkt, als Citronensäure, deren Einführung zu diesem Zwecke Ponting (1863) anbahnte[1]) und insbesondere Adolf Ost in Wien[2]) (1869) durchführte. Es werden 10 Thl. Silbernitrat, 10 Thl. Citronensäure und 100 ccm Wasser gemischt, dann 10 ccm Alkohol zugesetzt; jedoch ist der Alkoholzusatz nicht unbedingt erforderlich, sondern er wird vielfach weggelassen.

Schon geringe Mengen Citronensäure (z. B. 1 g pro 100 ccm Silberbad) genügen, um die Haltbarkeit für einige Wochen zu sichern[3]) (vergl. über den Einfluss von Citronensäure auf das Silberbad S. 18, 110, 111, 128).

Weinsäure[4]), Gemische von dieser mit Citronensäure[5]), Oxalsäure[6]), wirken ähnlich; der Citronensäure kommt jedoch vor allem conservirende Kraft zu, dagegen wirken neutrale Citrate u. dergl. ganz wenig.

Da die Papiere, welche auf einem mit Citronensäure gemischten Silbernitratbade gesilbert sind, ziemlich schlecht und langsam sich vergolden, so empfahl G. Willis eine geringe Aenderung der Methode, welche günstigere Resultate gibt. Das Albuminpapier wird auf einem Silberbade 1:10 gesilbert, zum Trocknen aufgehängt, bis es oberflächlich trocken ist; dann trocknet man die Ränder mit Löschpapier ab und lässt es mit der Rückseite (nicht albuminirte Seite) 10 Secunden lang auf Citronensäurelösung (1:15) schwimmen; dann trocknet man. Es hält sich zwei bis drei Monate lang. Man kann auch die trockenen Papiere auf der Rückseite mit einem Schwamm mit Citronensäure bestreichen. Solches Papier copirt gut und vergoldet sich weniger schwierig, besonders wenn man es einer Ammoniakräucherung (s. S. 18 und 110) unterzieht, welche Operation jedoch meistens als zu umständlich unterlassen wird.

Die mittels saurer Silberbäder hergestellten Dauerpapiere müssen vor dem Vergolden gut gewaschen werden, am besten mittels Wasser, welches mit Alkalien und Chlorid versetzt ist, einerseits, um die Säuren zu neutralisiren und das etwa vorhandene Silbercitrat in Chlorid umzuwandeln, andererseits, um das Vergolden zu fördern; hierzu

---

1) Ponting (Photograph. Schwierigkeiten, 1863. S. 52) gab an, dass 0,1 Proc. Citronensäure im Silberbade das Gelbwerden der gesilberten Papiere verhindert

2) Ost, „Wichtige Enthüllungen auf dem Gebiete der Photographie" (Wien 1869).

3) Grosse Mengen Citronensäure trüben das Silberbad unter Ausscheidung von Silbercitrat, was nicht schadet; man filtrirt einfach die Lösung. Man kann auch durch Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure den Niederschlag auflösen, was z. B Kleffel, Handbuch d. Phot. 1880, und Blanchard, Phot. Mitth. Bd. 15. S. 318, empfehlen. Die Papiere vergolden aber dann noch schwerer.

4) Carey Lea fügt dem Silberbad $1/2$ Proc. Weinsäure zu (Phot. Archiv 1871. S 194).

5) Nach Haugk löst man $1/2$ Thl. Weinsäure, 1 Thl. Citronensäure, 3 Thl. Silbernitrat und 32 Thl. Wasser (Phot. Archiv 1873. S. 221).

6) Newton lässt das gesilberte noch feuchte Papier mit der Rückseite auf einer einprocentigen Oxalsäurelösung schwimmen und trocknet es dann (Phot. Archiv 1872. S. 210).

kann entweder eine schwache Lösung von Natriumcarbonat[1]) oder ein Gemisch von 5 Thl. Natriumbicarbonat, 25 Thl. Kochsalz und 1000 Thl. Wasser dienen[2]).

Die Copien werden zuerst zwei- bis dreimal mit Wasser gewaschen, kommen dann in diese alkalische Lösung, werden nochmals gewaschen und dann in alkalischen Goldbädern (mit Borax, Chlorkalk u. s. w., s. S. 51 und 138) vergoldet; Liesegang empfiehlt speciell ein Tonbad von 10 Thl. Borax, 40 Thl. wolframsaurem Natron, 2000 Thl. Wasser und 1 Thl. Chlorgold[3]).

In neuerer Zeit werden haltbar gesilberte Albuminpapiere in vortrefflicher Qualität fabriksmässig hergestellt, welche gut vergolden und ohne Ammoniakräucherung rasch und kräftig copiren, so dass der Berufsphotograph gegenwärtig von der Selbstdarstellung derartiger Papiere nicht selten absieht. Hier ist insbesondere (seit 1897) das „haltbar gesilberte Email-Albuminpapier“ von Trapp & Münch in Friedberg bei Frankfurt a. M. zu nennen, welches mit den gewöhnlichen Goldbädern mit Borax und essigsaurem Natron (s. S. 51) und darauffolgendem, 10 Minuten langem Fixiren hübsche braune bis violettschwarze Farbentöne gibt, falls die Copien vor dem Vergolden gut ausgewaschen werden; auch Dr. Jacoby (Berlin), die Dresdener Albuminpapierfabrik A.-G. (unter dem Namen „Satinpapier“), erzeugen derartige Dauerpapiere.

XII. Das Waschen der Copien vor dem Vergolden.

Die Copien auf Albuminpapier werden womöglich am selben Tage, an welchem sie hergestellt wurden, mit Wasser gewaschen, dann vergoldet und hierauf fixirt.

Dem Vergolden muss stets das Waschen der Copien vorausgehen, um das überschüssige Silbernitrat zu entfernen, das beim Vergolden zersetzend wirken würde[4]). Man sammelt die über Tag gewonnenen Copien in einem dunklen Kasten und legt ihrer 30 bis 40 nach und nach in eine Schale mit gewöhnlichem Wasser, worin sie 5 bis 10 Minuten bleiben; das Wasser wird milchig durch Bildung von Chlorsilber. Dann kommen sie in eine Tasse mit frischem Wasser; man wiederholt dies, wenn nöthig, noch einige Male, so lange, bis das letzte Waschwasser nicht mehr milchig erscheint[5]).

---

1) Duchochois (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 428).

2) Liesegang gibt in das letzte Waschwasser 5 Proc. Kochsalz (Der Silberdruck. 1884. S. 51).

3) Liesegang (Der Silberdruck. 1884. S. 51).

4) Silbernitrat und Chlorgold setzen sich zu Chlorsilber und dem rasch zersetzlichen Goldnitrat um; das Goldbad wird trübe und tont schlecht.

5) Manche geben in das letzte Waschwasser etwas Kochsalz oder ein anderes Chlorid, um das freie Silbernitrat zu entfernen. Der Farbenton wird dann rothbraun; man wäscht nochmals mit Wasser und vergoldet, wobei die Aenderung der Farbe leichter zu beurtheilen ist, weil sie auffälliger vor sich geht, als bei bloss mit Wasser gewaschenen Copien und im Fixirnatron sich weniger ändert. Man nennt diese Operation fälschlich das „Chloren“ oder „Abchloren“ der Bilder. — Das Behandeln mit chlorsalzhaltigem Wasser ist überflüssig und erschwert mitunter die Reaction der Goldbäder. — Man hat auch Zusatz von Ammoniak zum Waschwasser vorgeschlagen (Warner, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 37). — S. auch S. 65.

Diese Operation geschieht in der Regel bei schwachem zerstreuten weissen Tageslicht.

XIII. Das Tonen der Albuminbilder.

Copien auf Albuminpapier werden im Fixirbade unschön gelbbraun, weshalb sie zuvor vergoldet werden müssen. Tonbäder mit Platinsalzen wirken auf Albuminpapier schlecht. Von den Goldbädern wirken neutrale und alkalische Bäder am besten; Tonfixirbäder wurden wiederholt versucht[1]), wirken jedoch bei Albuminpapier mehr oder weniger mangelhaft (Unterschied von Celloïdin- und Aristopapier), ebenso sind Rhodanbäder minder leistungsfähig; auch ist das Vergolden nach dem Fixiren nicht vortheilhaft[2]). Am besten ist das Tonen vor dem Fixiren. Von den unzähligen Goldbad-Recepten, deren Princip bereits auf S. 44 beschrieben wurde, theilen wir hier jene mit, welche sich beim Arbeiten an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien während mehrerer Jahre bewährt haben[3]).

---

1) Die Dresdener Albuminpapierfabrik-Actiengesellschaft veröffentlicht (auf Grund einer Concursausschreibung) folgendes Tonbad für haltbar gesilbertes Albuminpapier und Salzpapier, welches aber in unseren Händen keine besonders guten Resultate gab: Man mischt mindestens 24 Stunden vor dem Gebrauch nacheinander:

Destillirtes Wasser	800 g,
Fixirnatron	200 „
Doppeltgeschmolzenes essigsaures Natron	16 „
Essigsaures Blei, vorher aufgelöst in 200 g destill. Wasser	16 „
Chlorammonium	50 „
Citronensaures Kali	40 „
Citronensäure	10 „

Nach völligem Auflösen fügt man 50 ccm einer Lösung von 1 g Chlorgold oder Chlorgoldkalium in 100 ccm destillirtem Wasser zu. Beim Gebrauch wird entweder die klare Flüssigkeit vom gebildeten schwarzen Niederschlage abgegossen oder filtrirt. In dieses Bad kommen die Bilder ohne vorheriges Waschen. Das Tonen dauert, je nach der Temperatur des Bades, 15 bis 20 Minuten. Nach dem Tonen sind die Bilder mindestens 2 Stunden in fliessendem Wasser gut zu waschen. Wenn fliessendes Wasser nicht zu Gebote steht, ist das Wässern bei öfterem Wasserwechsel auf 3 Stunden auszudehnen.

2) Zum Vergolden nach dem Fixiren kann eine ältere Vorschrift von Monckhoven dienen Die in Fixirnatron fixirten Copien lässt man abtropfen und bringt sie in ein Bad von 400 g Fixirnatron, 1 Liter Wasser und 1 g Chlorgold. Nach einigen Minuten ändert sich die Farbe von Gelb in Roth bis Purpurbraun (Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 37 aus Repertoire gen. d. Phot 3. Ed S. 473). — Auch das Rhodangoldbad kann nach dem Fixiren angewendet werden (Eder, I. Aufl. dieses Werkes, S. 119). — Ueber Mercier's Rhodanbad nach dem Fixiren, welches sehr langsam aber hübsch tonend wirkt, s. S. 57.

3) Eder, Recepte und Tabellen für Photographie und Reproductionsverfahren. 4. Aufl. 1896. Halle a S.

Normal-Goldlösungen und Goldverbrauch (vergl. S. 27 u. 45). Für die praktische Herstellung von Goldbädern stellt man Vorrathslösungen von Goldsalzen her, in der Regel 1 Thl. Chlorgold (oder eine entsprechende Menge eines seiner Doppelsalze) in 100 Thl. Wasser, welche Lösung lange haltbar ist. Um etwa vorhandene freie Säure in der Chlorgoldlösung zu neutralisiren, fügt man eine Messerspitze voll gepulverter Kreide (oder Schlämmkreide) zu, schüttelt und filtrirt nach einigen Stunden. Mittels dieser Vorrathslösung (s. S. 44) stellt man die Goldbäder her, welche im fertigen Zustande ziemlich stark verdünnt sind. Die fertigen Goldbäder enthalten in der Regel 50 ccm dieser einprocentigen Chlorgoldlösung pro 1 Liter Flüssigkeit oder 0.5 g Chlorgold pro 1000 ccm Flüssigkeit.

Der Goldverbrauch für je einen Bogen Albuminpapier ist verschieden angegeben. Nach Hughes[1]) und England[2]) kann man im alkalischen Goldbad (mit Soda) 500 Quadratzoll Bilder mit 0,06 g Chlorgold tonen.

Auf einen Bogen (45×57 cm) schlägt sich nach Davanne und Girard ungefähr 0,01 g metallisches Gold nieder, ausserdem bleibt eine gewisse Menge Goldlösung an dem Bogen hängen, so dass im Durchschnitte jeder Bogen 0,03 g Chlorgold braucht. Alle Verluste eingerechnet wird aber die doppelte Goldmenge (etwa 0,06 g Chlorgold) per Bogen verbraucht. Nach Schaarwächter beträgt der Goldsalzverbrauch per Bogen nur 0,02 g[3]), nach Kleffel[4]) aber 0,075 g.

Goldbäder für Albuminpapier.

1. Goldbad mit Borax (vergl. S. 51). Ein Gemisch von Chlorgold und Boraxlösung gibt sehr leistungsfähige Tonbäder für Albuminpapier, welche (bei kürzerer Einwirkung) purpurbraune, sowie auch (bei längerer Wirkungsdauer) schön violettschwarze Töne geben. Man löst 10 g Borax~~lösung~~ in 1000 ccm Wasser und fügt 40 bis 50 ccm Chlorgoldlösung (1:100) hinzu[5]). Man achte darauf, dass die Chlorgoldlösung nicht stark sauer reagire (!), sonst kann der Borax die Neutralisation nicht mehr völlig herbeiführen; stark saure Goldlösungen versetzt man mit einer kleinen Menge Kreidepulver (s. oben), ein Vorgang, welcher auch für

1) Horn, Phot. Journ. 1860. Bd. 14, S. 58.
2) Phot. Archiv 1864. S. 144.
3) Vogel's Lehrbuch d. Phot.
4) Kleffel's Lehrbuch d. Phot. 1880. S. 280.
5) Nimmt man das Bad concentrirter, z. B. 30 g Borax, 1 Liter Wasser und 100 ccm Chlorgoldlösung (1:100), so wirkt es rascher, kann momentan verwendet werden und gibt leicht blauviolette Töne. Verdünnt man es aber auf 3 bis 4 Liter, so erhält man nur bräunliche Töne.

andere Goldbäder gilt. — Das Boraxgoldbad ist wenige Minuten nach dem Mischen verwendbar, hält sich aber auch über einen Tag gebrauchsfähig.

2. Goldbad mit Natriumacetat (essigsaures Natron) vergl. S. 50. Die Tonbäder mit Natriumacetat, sowohl für sich allein, als insbesondere gemischt mit Borax oder Natriumcarbonat, sind die beliebtesten geworden. Man bedient sich meistens des doppelt geschmolzenen Natriumacetates (essigsaures Natron), welches frei von jeder Säure ist und meistens schwach alkalisch reagirt (s. S. 49); es gibt mehr braunviolette Nuancen, während das krystallisirte Salz mehr bräunliche Töne liefert; um blauviolette oder purpurschwarze Töne zu erhalten, fügt man noch alkalische Salze zu.

Man löst 20 g geschmolzenes Natriumacetat in 1000 Thl. Wasser und fügt 50 ccm einer Lösung von Chlorgold (1:100) hinzu. Man gebraucht es nach einigen Stunden oder am nächsten Tage. Es kann mehrmals benutzt werden, wenn man es vor jedesmaligem Gebrauche mit etwas Chlorgoldlösung versetzt.

3. Sehr zu empfehlen ist das gemischte Borax-Natriumacetat-Bad, welches Verfasser für gewöhnlich verwendet. Man mischt

Lösung von geschmolzenem Natriumacetat (1:50)	500 ccm,
Boraxlösung (1:100)	100 „
Chlorgoldlösung (1:100)	25 „

Das Bad ist am besten einige Stunden nach dem Mischen zu verwenden; im Sommer kann man dasselbe mit etwas Wasser verdünnen. — Es gibt je nach der Zeitdauer der Einwirkung braune bis violettschwarze Töne, welche dunkler sind, als die mit dem vorigen (Natriumacetat-)Goldbade.

Auch Gemische von Natriumacetat mit Natriumbicarbonat arbeiten im Goldbade gut[1]).

4. Goldbad mit Calciumacetat (essigsaurer Kalk) wirkt sehr gut für purpurbraune und bei längerer Einwirkung für hübsche violettschwarze Töne. Man mischt

Wasser	2000 Thl.,
Calciumacetat	30 „
Chlorgoldlösung (1:100)	100 „

Das Bad hält sich selbst im Sommer mehrere Tage gut.

1) Monckhoven zieht das krystallisirte Natriumacetat wegen seiner grösseren Reinheit vor und fügt zur Erzielung der alkalischen Reaction Natriumbicarbonat zu. Er löst 30 Thl. Acetat in 2 Liter Wasser und fügt 1000 ccm Chlorgoldlösung (1:100) und 1 bis 20 ccm einer Lösung von Natriumbicarbonat (1:50) hinzu. 1 ccm gibt röthliche Farben mit geringer Purpurfarbe; mehr Natriumbicarbonat macht den Ton blauer (Traité de Phot. 1880. S. 249).

5. Das Goldbad mit Kreide (s. S. 49) ist neben den Borax- und Acetatbädern das beliebteste. Man mischt 1 Liter Wasser mit 40 bis 50 ccm Chlorgoldlösung (1:100) und fügt ungefähr 5 g gepulverte Kreide (oder Calciumcarbonat, chemisch gefällt) hinzu. Das Bad ist nach 5 bis 6 Stunden oder besser nach 24 Stunden zu verwenden. Nach dem Gebrauche schüttet man das Goldbad in die Flasche mit Kreide zurück und verstärkt es vor dem neuerlichen Gebrauche mit Goldlösung. Das Kreidegoldbad tont leicht und schön und liefert hübsche purpurbraune Töne. Es wurde mannigfach variirt[1]).

6. Goldbad mit Soda. Goldlösungen, welche mit einer geringen Menge von Soda, doppeltkohlensaurem Natron u. s. w. vermischt sind, tonen rasch und energisch. Zu viel Alkali ist hinderlich. Man vermischt eine Lösung von 1 g Chlorgold in 2 Litern Wasser mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron (1:10), bis Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird (z. B. 5 bis 60 Tropfen auf 100 ccm Goldlösung). Das Bad wird verwendet, bis die gelbe Farbe verschwunden ist (nach 10 bis 15 Minuten) und hält sich nur einige Stunden lang[2]).

Das Sodagoldbad gibt braune oder Sepiatöne, welche im Allgemeinen sonst nur schwierig zu erhalten sind.

Man badet die Abdrücke in reinem Wasser durch 5 Minuten, giesst das Wasser ab und wäscht sie abermals 5 Minuten in warmem Wasser (so warm, dass es die Hand noch verträgt). Das Goldbad wird hergestellt aus $^1/_2$ Liter ebenso warmem Wasser, einem Stückchen Soda und $^1/_{16}$ g Chlorgold für jeden Bogen. Nach 10 bis 20 Minuten haben die Copien einen purpurbraunen Ton angenommen, welcher im Fixirnatron in einen schönen Sepiaton übergeht.

Das Tonbad hält sich nicht (die geringste Spur Fixirnatron ist sehr schädlich). Es eignet sich ebenso für frisch gesilbertes als haltbar gesilbertes Papier, welches letztere aber doppelt so viel Zeit braucht (Dumont[3]).

7. Goldbad mit Chlorkalk (vergl. S. 50). Ein Chlorkalkzusatz zum Tonbad, namentlich zu jenem mit Natriumacetat, ist bei vielen Photographen in Gebrauch. Das Bad gibt schwarz-violette Töne und tont ziemlich langsam.

Grasshoff[4]) stellt das Chlorkalktonbad folgendermassen dar:

1000 g destill. Wasser, 10 g essigsaures Natron, doppelt geschmolzen, $^1/_4$ g Chlorkalk und 1 g Chlorgold oder Chlorgoldkalium, werden gut geschüttelt und frühestens nach einigen Stunden (besser am nächsten Tage) einige schlechte Copien (circa 6 bis 8 Stück in Kartengrösse sind ausreichend) ungewässert hinein geworfen und längere Zeit (10 Minuten bis $^1/_4$ Stunde) darin gelassen. Es entsteht eine starke Trübung des Bades, und die Copien nehmen sonderbare Töne an. Nach Entfernung derselben färbt man gewässerte Bilder in bekannter Weise, es färbt sehr schnell in den ersten Tagen. 1 g Gold tont circa 11 bis 12 Bogen leicht und sicher, doch darf man nicht zu blau färben.

---

1) Liesegang fügt auf 1 Liter Kreidegoldbad noch einige Tropfen gesättigter Chlorcalciumlösung zu (Der Silberdruck. 1884); Kleffel setzt 3 g Chlorkalium pro Liter zu, um Kupferstichton zu erhalten (Handbuch d. Phot. 1880). — Vergl. auch Dr. Heid (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1888).

2) Liesegang, a. a. O.

3) Phot. Archiv 1887. S. 130.

4) Nach H. W. Vogel, Lehrbuch d. Phot. 1879. S. 341.

Wenn die Färbung langsamer vor sich geht, kann man Gold zusetzen, und zwar pro Bogen 2 ccm einer Chlorgoldlösung (1:100). Setzt man ab und zu, alle 4 bis 6 Tage, äusserst wenig Chlorkalk zu ($^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ g ist sehr viel), so gibt das Bad schwärzere Töne; man filtrirt das trübe Goldbad alle 3 bis 4 Tage (Phot. Mitth. VII. Jahrg., S. 150).

Paget schreibt in den „Phot. News“, dass er frische Copien in dreimal gewechseltem Wasser gewaschen habe, und dass solche in einem essigsauren Natronbad vortrefflich tonten, dagegen in einem Chlorkalkbad nachfolgender Zusammensetzung nicht tonen wollten: Chlorkalk $1^1/_2$ g, Chlorgold 1 g, kohlensaurer Kalk 12 g, Wasser 4800 g. Die Tonung stellte sich aber sofort ein, als einige ungewaschene Copien in das Tonbad gelegt wurden, ging jedoch langsam vor sich. — Danach scheint salpetersaures Silber im Chlorkalktonbad nothwendig zu sein, und schlägt Bovey deshalb vor, die Bilder, welche darin getont werden sollen, vorher nur in zwei Wässern zu waschen. Daher wirft auch Grasshoff einige ungewässerte Copien in das Chlorkalktonbad.

Nach Abney[1]) tont eine vollständig gewaschene Copie innerhalb einer Viertelstunde im silberfreien Chlorkalkbad gar nicht, wird im Gegentheil gebleicht und gibt beim Fixiren fuchsige Bilder. Taucht man aber die gewaschene Copie vorher in salpetersaure Bleilösung, so tont sie rasch, aber eigenthümlich braun im Chlorkalkbad, anders, als wenn Silbersalz gegenwärtig ist. Theilweise gewaschene Bilder tonten dagegen innerhalb 5 Minuten Es zeigte sich, dass dieses Bad unterchlorige Säure enthielt (entstanden durch Wirkung des Chlors des Chlorgoldes auf den Kalk). Wurde zu dem Bade noch Chlorkalk gesetzt, so tonte es regelmässiger. Abney schliesst aus seinen Experimenten: 1. dass ein Metallsalz, welches das Chlor absorbirt, im Chlorkalktonbade nothwendig ist; 2. dass Chlorkalk als Verzögerer beim Tonen wirkt; 3. dass beim reinen essigsauren Natronbad (ohne Chlorkalk) freies Silbersalz nachtheilig ist.

8. Goldbad mit wolframsaurem Natron (vergl. S. 52). Dieses liefert Purpurtöne oder braunstichige Farben, dagegen sind blauviolette Nuancen damit schwerer als mit Borax- oder Acetatbädern zu erhalten. — Ueber ein gemischtes Goldbad mit Borax und wolframsaurem Natron[2]) s. S. 136. — Derartige Bäder stehen wenig im Gebrauch.

9. Goldbad mit Chlorkalk und wolframsaurem Natron für vergilbte, lange gelegene, unfixirte Albumincopien. Ein langsam wirkendes Goldbad, welches klare Weissen und schöne purpurschwarze Töne mit älteren, vergilbten Albuminbildern gibt, kann durch Anwendung eines Gemisches von wolframsaurem Natron und Chlorkalk erzielt werden. H Jandaurek theilte diese Methode der „Wiener Photographischen Gesellschaft“ (1887) mit und erhielt dafür, besonders mit Rücksicht auf den Umstand, dass alte vergilbte Albumincopien darin reine Weissen erhalten, die silberne Gesellschaftsmedaille verliehen[3]). Es werden

A.	Chlorgoldnatrium	4 g,
	reiner gepulverter kohlensaurer Kalk (Kreidepulver der Apotheker)	4 „
	Chlorkalk	1 „
	destillirtes Wasser	400 ccm

gelöst und nach 24 Stunden filtrirt.

1) Phot Mitth. Bd. 9, S. 260.
2) Auch von Newton empfohlen. Phot. Archiv 1869. S. 291.
3) Phot. Corresp. 1888. S. 89.

B. Wolframsaures Natron . . . . 100 g,
Wasser . . . . 5 Liter.

Man mischt pro Bogen Albuminpapier-Copien 150 Thl. der wolframsauren Natronlösung (B) mit 4 bis 8 Thl. der Goldlösung (A), je nach der Papierqualität. Das Tonen soll sehr langsam vor sich gehen, z. B im Sommer 10 Minuten lang; schnelle Tonung bewirkt graue, maserige Bilder. Als Fixirbad dient eine Lösung von 150 Thl. der wolframsauren Natronlösung (B) und 15 g Fixirnatron, worin das Fixiren in 10 bis 15 Minuten beendigt ist; alte vergilbte Copien bleiben länger darin, bis der gelbe Farbenton verschwunden ist.

XIV. Manipulationen beim Vergolden der Bilder.

Die gewaschenen Copien legt man eine nach der anderen in das Goldbad, welches sich in einer reinen Tasse befindet.

Nachdem die Copien in das Bad eingetaucht sind, müssen sie in demselben bewegt werden, um zu verhindern, dass sie sich aneinander legen; auch muss Sorge getragen werden, dass keine Luftblasen vorhanden sind, sonst wird man in dem vollendeten Bilde entsprechende Flecke finden.

Die Copie ändert den Ton allmählich vom bräunlichen in einen purpurbraunen bis violetten oder blauschwarzen. Die Dauer des Tonens ist sehr verschieden, je nach der Temperatur und Zusammensetzung des Tonbades, der Präparation des Papieres u. s. w. Nach 7 bis 10 Minuten ist man in der Regel fertig. (Zu starke Goldbäder wirken sehr rasch und machen die Bilder bläulich grau und schwach.)

Sobald die Copien den gewünschten Ton erreicht haben, wirft man sie in eine Schale mit Wasser, worin der Process unterbrochen wird[1]). Man beobachtet den Verlauf bei halbgedämpftem Tageslicht[2]), indem man die Copie heraushebt und in der Durchsicht betrachtet. Man lässt das Goldbad in der Regel noch einige Minuten länger wirken, nachdem sich der gewünschte Ton eingestellt hat, weil im Fixiren die Nuance sonst ins Röthliche zurückgeht.

Man hüte sich, Fixirnatron ins Goldbad zu bringen; es stört die tonende Wirkung und gibt den Copien unausbringliche gelbe Flecken.

Wenn die Copien im Goldbade nicht leicht den Ton annehmen, so rührt der Fehler in der Regel davon her, dass das Papier nach dem Empfindlichmachen zu lange aufbewahrt worden ist. Papier, welches länger als 24 Stunden empfindlich gemacht worden ist, nimmt schwieriger den Ton an, und diese Schwierigkeit wächst, wenn das gewöhnliche gesilberte Papier sehr lange aufbewahrt wird.

Auch wenn das Copiren bei kalter Witterung vorgenommen wurde, vergolden sich die Bilder langsam. — Ueber Vergolden von Dauerpapier s. S. 136.

---

1) Das Eintauchen der Copien unmittelbar aus dem Goldbad ins Fixirbad ist nicht schädlich.

2) Im grellen Tageslichte würden die Weissen leiden.

XV. Das Fixiren der Albuminbilder.

Die vergoldeten Albuminbilder werden in einer Lösung von einem Theil Fixirnatron in 10 Theilen Wasser[1]) während 10 Minuten gebadet (völlig untertauchen! und bewegen, dass sie nicht aneinander kleben), dann gewaschen (vergl. S. 88).

XVI. Das Waschen der fixirten Bilder

erfolgt in reichlichem reinen Wasser während mehrerer Stunden (s. S. 86), worauf sie aus dem Wasser genommen, auf Stellagen, in welchen Filtrirpapier ausgelegt ist (am besten auf Netzen von Spagat), zum Trocknen ausgebreitet werden.

XVII. Das Trocknen

ändert die Farbe der Albuminbilder etwas, indem sie nachdunkeln und satter werden. Werden die Bilder allzutrocken, so bekommen sie beim Biegen, Aufrollen und Beschneiden zahlreiche feine Risse, welche die Oberfläche unansehnlich und fehlerhaft machen. Es ist daher empfehlenswerth, die Albuminbilder nur so weit trocknen zu lassen, dass sie nicht mehr tropfen (abpressen zwischen Fliesspapier), sondern sich feucht anfühlen. Danach werden sie mit der Scheere und Glasschablonen oder dem Messer und Lineal auf Glas-, Zink- oder Holzplatten oder dem Trimmer (s. Ergänzungsband zu Bd. I, Atelier und Laboratorium des Photographen, S. 156) beschnitten und sind zum Aufkleben bereit. Das Aufkleben von Doppel-Albuminpapier geschieht am besten in feuchtem Zustande; sollen die Copien unaufgezogen aufbewahrt werden, so rollt man die Bildseite nach aussen (s. unten).

Als Klebemittel zum Aufziehen auf Carton dient am besten Weizenstärkekleister (s. unten).

1) Oft wird der Zusatz von etwas Ammoniak oder einem anderen Alkali empfohlen (s. S. 71). — Ueber die Theorie des Fixirens siehe die S. 23 und 69.

ELFTES CAPITEL.

CELLOIDINPAPIER ODER CHLORSILBERCOLLODION-PAPIER.

Wie bereits auf S. 5 und 14 dieses Bandes, sowie auf S. 491 des II. Bandes erwähnt wurde, gibt eine Emulsion von Chlorsilber in Collodion, gemischt mit einem anderen als Sensibilisator dienenden Silberoxydsalz, ein vortreffliches Copirpapier, welches im Lichte sich rascher als Albuminpapier schwärzt und Copien von grosser Feinheit und Brillanz liefert. Man nennt derartige Papiere „Chlorsilbercollodion-Papier für das Auscopirverfahren“, oder mit dem kürzeren Namen „Celloïdinpapier“; allerdings bezeichnete man mit letzterem Namen anfangs nur eine gewisse Sorte eines mittels Schering'schem Celloïdincollodion (s. Bd. II, S. 193) hergestellten Chlorsilberpapieres; später jedoch kam die Bezeichnung „Celloïdinpapier“ als allgemeiner Name für alle Arten von Auscopirpapieren mittels Chlorsilbercollodion in Gebrauch (s. Bd. II, S. 491), und dem wollen auch wir uns in der Folge anschliessen.

Bereits früher (Bd. II, S. 170 und 491) wurde die Geschichte dieses Verfahrens geschildert, wozu noch hinzuzufügen ist, dass der Wiener Photograph Adolf Ost (1869) zuerst das Uebertragungsverfahren von Chlorsilbercollodion-Copien von gelatinirtem Papiere auf andere Unterlagen angab[1]).

Das Celloïdinpapier hat in den letzten Jahren eine ungeheure Verbreitung gefunden, allerdings mehr in Amateur- als in Fachphotographen-Kreisen; es wird davon gegenwärtig mehr verbraucht als von Albumin-, Harz- oder Aristopapier zusammen genommen. Deshalb ist es wohl angemessen, auf die Fabrikation des Papieres hier näher einzugehen, trotzdem im II. Bande dieses Werkes (S. 492) die Theorie des Verfahrens, sowie die Methode der Darstellung und Verarbeitung kurz angegeben wurde.

1) Phot Corresp. 1869. S. 25, 68, 119 und 157; Phot. Mitth. Bd. 6, S. 48.

I. Herstellung der Celloïdin-Emulsion.

Die zum Ueberziehen von Papier verwendete Chlorsilbercollodion-Emulsion (auch häufig kurzweg „Celloïdin-Emulsion“ genannt), wird in der Regel durch Mischen eines Alkalichlorides mit überschüssigem Silbernitrat und Citronensäure oder Weinsäure bei Gegenwart von Collodion hergestellt.

Als Rohmaterial dient dreiprocentiges Schering'sches Celloïdincollodion, oder man löst eine 200 g schwere käufliche Tafel Celloïdin (welche 40 g trockenen Pyroxylins entspricht), in 1300 ccm eines Gemisches von gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aether. Jedoch lassen sich auch mit jenen Arten von Collodion, welche unter Zuhilfenahme von Eisessig u. s. w. erzeugt werden (s. Bd. II, S. 198 und 200), Chlorsilbercollodion-Papiere darstellen; Zusatz von Methylalkohol zur Mischung wird für Celloïdin-Mattpapiere empfohlen.

Das Verhältniss von Pyroxylin resp. Collodion zu dem Silbersalz muss genau ermittelt sein; bei Anwesenheit von allzuviel dickem Collodion zeigen die Celloïdinpapiere Neigung zum Rollen in den Bädern, sowie zum Abspringen der Schicht vom Papiere; zu viel Alkohol- und Pyroxylingehalt wirkt in demselben Sinne; grösserer Zusatz von Aether und Wasser hilft dem ab; zu viel Wasser macht das Collodion schleimig. Ricinusöl (bis höchstens 8 ccm pro 1 Liter Celloïdin-Emulsion) oder Glycerin (in demselben Ausmasse) machen die Schicht geschmeidiger, und wirkt letzteres dem Rollen des Celloïdinpapieres in den Bädern entgegen. Zu viel davon beeinträchtigt die Haltbarkeit und den Tonungsprocess, indem namentlich das Ricinusöl das Tonen verlangsamt, so dass nur braunrothe Töne entstehen und auch Flecken (durch Abstossen der wässerigen Bäder) sich bilden können.

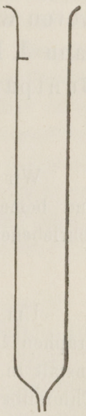


Fig. 51.

Die verschiedenen Sorten der Collodionwolle geben bei ihrer Lösung in derselben Menge Alkohol-Aether nicht immer dieselbe Zähflüssigkeit oder „Viscosität“. Ja sogar Producte derselben Fabrik zeigen in dieser Richtung Schwankungen. Nun ist aber die Qualität der Celloïdinpapiere von der Viscosität des Rohcollodions abhängig; es genügt nicht, drei- oder vierprocentiges Collodion von bestimmter quantitativer Zusammensetzung zu verarbeiten, sondern man muss die Stärke der Collodionlösung variiren, so dass ihre Viscosität annähernd constant ist; so z. B. gibt zu dickflüssiges Rohcollodion Veranlassung zum Rollen der Papiere u. s. w. Darauf machten E. Valenta, Hanneke, Dr. E. Vogel u. A. aufmerksam. In der That ist die Bestimmung der Viscosität sehr nützlich. Um dieselbe zu ermitteln, benutzt man eine ungefähr 20 cm lange und 2 cm weite Glasröhre, welche unten spitz zugeht und eine Oeffnung von 1 mm hat (s. Fig. 51), oben ist ein Strich eingeritzt zur Abmessung des bestimmten Volumens der zu untersuchenden Flüssigkeit. Bei Auffüllung der Röhre wird die Oeffnung unten mit dem Finger zugehalten. Man

beobachtet nun die Zeit, welche die Flüssigkeit braucht, um aus der Röhre auszulaufen. Je zäher die Flüssigkeit ist, desto mehr Zeit wird sie für den Auslauf benöthigen. Den Quotienten aus der Zahl der Ausflusszeit des Collodiums und jener des Wassers nennt man „specifische Viscosität“. Beim Abmessen des Collodions für Emulsion ist dessen Viscosität in Berücksichtigung zu ziehen und bei zu grosser Zähigkeit das Collodion mit Alkohol und Aether zu verdünnen.

So z. B. zeigt Schering's vierprocentiges Celloïdincollodion (Gewichtsprocente) eine specifische Viscosität von 1,25, während andere zähflüssigere Sorten diverser Handelssorten von Pyroxylin bei der halben Concentration dieselbe Viscosität aufweisen [1]). Man halte sich bei derartigen Versuchen an die für Celloïdincollodion geltenden Zahlen.

Als Rohpapiere dienen sogen. „Barytpapiere“, das sind Papiere, welche mit einem Ueberzug, der hauptsächlich aus Gelatine und Baryumsulfat besteht, versehen sind [2]); zu ihrer Herstellung dienen eigene Streichmaschinen [3]). Es genügt, hier Bezugsquellen solcher Papiere anzugeben, wovon wir in erster Linie Gust. und Heinr. Beneke in Löbau in Sachsen, dann J. B. Weber in Offenbach a. M. und die Actiengesellschaft für Buntpapier-Fabrikation in Aschaffenburg, nennen.

A. Mischen der Emulsion.

Wir lassen hier drei bewährte neuere Methoden der Emulsionsbereitung folgen und bemerken, dass dieselben neueren Datums als die im II. Bande, S. 496, beschriebenen Methoden sind.

1. Methoden von E. Valenta.

Um kräftige Celloïdincopien zu erhalten, empfiehlt E. Valenta (Atelier d. Photographen 1896. S. 39) auf Grund seiner an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angestellten Versuche, einen beträchtlichen Silbernitratüberschuss im Chlorsilbercollodion; je grösser derselbe innerhalb gewisser Grenzen ist, desto kräftiger und contrastreicher copirt das Papier; über 26 Thl. Silbernitrat pro 1000 Thl. Emulsionsflüssigkeit soll man jedoch nicht hinausgehen. Ferner soll genügend viel Citronensäure zugegen sein, welche die Haltbarkeit, Kraft, Klarheit und das Tonungsvermögen begünstigt.

Zur Herstellung von Celloïdinpapier für normale Negative von mittlerer Kraft bereitet man folgende drei Lösungen:

A.	Strontiumchlorid (wasserfrei)	10 g,
	Lithiumchlorid	5 „
	Wasser	30 „
	Alkohol	55 „

1) Dr. E. Vogel, Phot. Mitth. Bd. 34, S. 203.

2) Vergl. Bd. II, S. 498. — Mangelhafte Barytgelatine-Unterlage bewirkt im Sommer Ablösen der Celloïdinschicht vom Papiere und Entstehung sogen. „Pocken“ beim Wässern der fixirten Copien. Gegenmittel: Die Copien werden unmittelbar nach dem Fixiren in ein Gerbebad von 100 ccm Wasser, 10 ccm Formalinlösung, 1 bis 2 g Natriumsulfit während 5 Minuten gebadet (Lainer, Phot. Corresp. 1897. S. 342).

3) Streichmaschinen für Barytpapier erzeugt die Actiengesellschaft für Eisengiesserei, Ferd. Flinsch in Offenbach a. M. — Auch Raymond construirte einen Apparat zur Erzeugung von gelatinirtem Papier (mit Figur. Brit. Journ. Phot. 1897. S. 153).

Das Strontiumchlorid wird in der angegebenen Menge Wasser warm gelöst, das Lithiumchlorid zugegeben und nach erfolgter Lösung unter Umrühren der Alkohol zugesetzt. Die Lösung soll klar sein und wird eventuell filtrirt, wenn sich eine schwache Trübung zeigen sollte.

B.	Silbernitrat, krystallisirt	22 g,
	Wasser	30 „
	Alkohol	60 „
C.	Citronensäure	5 „
	Alkohol	40 „
	Glycerin	6 „

Zur Herstellung der Emulsion werden 350 Thl. dreiprocentiges Rohcollodion in eine Liter-Stöpselflasche gebracht und mit 15 ccm von Lösung A partienweise unter Schütteln vermischt. Das so erhaltene chlorirte Collodion wird nun bei Ausschluss des Tageslichtes mit 60 ccm von Lösung B versetzt. Hierbei muss die Vorsicht beobachtet werden, die Lösung in sehr kleinen Partien unter Umschütteln zum Collodion zu fügen. Dies erreicht man am besten in der Weise, dass man dieselbe aus einer Glashahnbürette tropfenweise in die weithalsige Schüttelflasche fliessen lässt und während des Einfallens der Tropfen die Flasche bewegt. Man erhält eine Emulsion mit ziemlich grossem Silbernitratüberschusse, welcher nun in kleinen Partien 50 ccm von Lösung C und 50 ccm Aether zugefügt werden, die Flasche wird hierauf noch längere Zeit gut geschüttelt und die Emulsion an einem Orte, dessen Temperatur circa 20 bis 25 Grad C. beträgt, wenigstens 24 Stunden stehen gelassen, bevor man dieselbe giesst. Nach dieser Zeit darf die Emulsion keinen Bodensatz zeigen. Entsteht ein solcher, so ist die Ursache in der Bereitung der Emulsion, oder aber auch in der Verwendung eines zu dünnen, ungeeigneten Collodions zu suchen.

Vermindert man die Menge des Chlorides, so copirt die Emulsion härter, der Umfang der Gradation beträgt nur mehr 12 bis 13 Grade, während Vermehrung des Chlorides in obigem Recepte um 2 bis 3 ccm das Papier weicher copiren macht.

Diese Emulsion zeigt einen Umfang der Gradation von 14 bis 16 Grad (vergl. S. 39), ist zwei- bis dreimal empfindlicher als Albuminpapier und liefert in Folge seines ziemlich hohen Citronensäuregehaltes etwas röthliche Copien, welche im Ton- und Tonfixirbade leicht vergolden.

Celloïdinpapiere, welche sehr contrastreiche Copien liefern, sogen. „Rembrandtpapiere“, sind geeignet zur Herstellung von Copien nach sehr flauen, weichen Matrizen. Solche „Rembrandtpapiere“ erzeugte zuerst F. Hrdliczka für den Handel; sie enthalten Silberchromat und sind deshalb röthlich gefärbt, welche Farbe aber beim Fixiren sofort verschwindet. Derartige chromat- und citrathaltige Chlorsilber-Emulsionen nennt man: Chlorchromatcitrat-Emulsionen.

Die Herstellung solcher und anderer ähnlich wirkender Collodion-Emulsionen veröffentlichte E. Valenta[1]), indem er von der soeben beschriebenen Emulsion ausgeht:

Man fügt zu der Chlorsilbercollodion-Emulsion unter Umschütteln auf je 200 ccm 0,4 bis 0,8 ccm einer zehnprocentigen Lösung von reiner Chromsäure. Durch diesen Zusatz färbt sich die Emulsion orangeroth und gibt beim Giessen Papiere mit ebenso gefärbter Schicht War die Gradation der Normal-Emulsion 15 Grad, so beträgt jene der Emulsion mit 0,4 ccm Zusatz von Chromsäurelösung nur mehr 8 Grad, und jene der Emulsion mit dem doppelten Chromsäurezusatz nur mehr 6 Grad. Diese letztere Emulsion gibt mit ganz flauen, verschleierten Negativen noch brauchbare Bilder.

1) Phot. Chronik 1895. S. 178; Phot. Corresp. 1895; Atelier d. Phot. 1896. S. 66.

Von chromsauren Salzen eignen sich zur Herstellung von Chromat-Emulsion das Ammoniumbichromat und das Calciumbichromat.

Setzt man zu 200 ccm von obiger Normal-Emulsion 0,05 g Ammoniumbichromat, in möglichst wenig Alkohol gelöst, unter Umschütteln zu, so färbt sich dieselbe orangeröthlich und gibt Celloïdinpapiere, welche weit härter copiren als jene, die mittels der Normal-Emulsion hergestellt wurden. Ein Zusatz von 0,2 g Ammoniumbichromat zu 200 ccm der Normal-Emulsion gibt Celloïdinpapiere, deren Schicht orangeroth gefärbt ist, und welche eine ausserordentlich kurze Gradationsscala aufweisen. Dieselbe betrug in ungetontem Zustande nur mehr 12 Grad und gingen die Papiere im Tonfixirbade um 6 bis 8 Grad zurück.

An Stelle des Ammoniumbichromates kann man mit Vortheil Calciumbichromat verwenden Zum Zwecke der Darstellung dieses Salzes werden 25 g krystallisirte Chromsäure in 100 ccm Wasser gelöst und in einer Schale mit einem kleinen Ueberschusse von reinem kohlensauren Kalk unter Umrühren versetzt. Es bildet sich ein aus Gyps (von der den Chromsäurekrystallen anhaftenden Schwefelsäure herrührend) und überschüssigem kohlensauren Kalk bestehender Niederschlag, welcher abfiltrirt und so lange gewaschen wird, bis das Filtrat 250 ccm beträgt. Man hat in diesem Falle eine tief orangeroth gefärbte Lösung, welche nahezu 10 Proc. $Cr\,O_3$ enthält. Von dieser Lösung werden je nach der zu copirenden Matrize 0.2, 0,4 bis 0,8 ccm zur Normal-Emulsion unter Umschütteln gegeben. In letzterem Falle beträgt die Gradation der Emulsion nur mehr 8 Grad, diese genügt also für die flauesten Negative.

Die Empfindlichkeit dieser Emulsion ist leider eine geringere als jene der Normal-Emulsion; so besitzt eine Emulsion, welche durch Hinzufügen von 0,4 ccm Calciumbichromatlösung zu 200 ccm Normal-Emulsion hergestellt wurde, nur mehr den vierten Theil der Empfindlichkeit, welche der Normal-Emulsion zukommt. Ein Zusatz von 0,8 ccm Calciumbichromatlösung zu 200 ccm Emulsion bewirkt eine Reduction auf den achten Theil der ursprünglichen Empfindlichkeit!

Kupfer- und Uranylchlorid wirken ähnlich wie die Chromate; man erhält Emulsionen, welche einen der Chlorchromatcitrat-Emulsion ähnlichen Charakter zeigen und dabei weder die Empfindlichkeit der Papiere in so ungünstiger Weise beeinflussen, noch ein so starkes Uebercopiren erfordern, als die Chlorchromatcitrat-Emulsion. Ersetzt man in der Normal-Emulsion (S. 140) das Strontium- und das Lithiumchlorid durch Kupferchlorid, indem man die äquivalenten Mengen zur Anwendung bringt, so erhält man eine Emulsion, welche statt 14 bis 16 Grad nur mehr einen Umfang der Gradation von 6 bis 8 Grad aufweist. — Die Celloïdinpapiere, welche mit Hilfe dieser Emulsion hergestellt werden, verhalten sich bezüglich des Zurückgehens ganz normal, erfordern also kein übermässiges Copiren der Negative. Die Empfindlichkeit dieser Papiere ist eine geringere, als jene der normalen Celloïdinpapiere, aber bedeutend grösser, als jene des Chlorchromatcitrat-Papieres.

Die weitere Behandlung der Copien ist eine sehr einfache; das Bild wird vor dem Tonen gut in zweimal gewechseltem (nicht zu hartem) Wasser gewässert und hierauf in ein Tonfixirbad gebracht. Es kann jedes gute Tonfixirbad, welches genügend Gold und keine die Tonung schädlich beeinflussenden Substanzen enthält, verwendet werden. In dem Tonfixirbade nimmt das Bild rasch Ton an, und man erhält in rhodanfreien Tonfixirbädern braune, in Rhodangold-Tonfixirbädern violettstichige Töne. Die Tonung ist in 5 bis 6 Minuten beendigt.

Einen Fehler haben aber diese Papiere; das Bild verschwindet im Tonfixirbade fast gänzlich, wenn man es versäumt, vor dem Tonen gut auszuwässern. Diesen Fehler haben die mit Hilfe von Uransalzen hergestellten Emulsionen nicht.

Verwendet man nämlich bei der Herstellung von Chlorsilbercollodion-Emulsion an Stelle des Lithiumchlorides oder an Stelle des Strontium- und Lithiumchlorides äquivalente Mengen von Uranylchlorid ($Ur O_2 Cl_2$), so erhält man mehr oder weniger gelblich gefärbte Emulsionen, welche Papiere mit sehr kurzer Gradationsscala liefern. Der Umfang der Gradation beträgt bei diesen Papieren je nach der Menge des zur Herstellung verwendeten Uranylchlorides 12 bis 5 Grad; letzterer Fall tritt bei völliger Substitution der oben erwähnten Chloride durch Uranylchlorid in der Normal-Emulsion ein.

Man kann also, den zu copirenden Negativen entsprechend, sehr harte oder weniger hart copirende Celloïdinpapiere herstellen. Dabei haben diese Papiere den Vortheil vor den Chlorchromatcitrat-Papieren, dass man sie in getrennten Tonbädern tonen kann und nicht zum Tonfixirbade greifen muss, das von vielen Photographen gemieden wird. Die Copien tonen sehr rasch und gleichmässig, und die Bilder gehen nur wenig im Fixirbade zurück und zeigen, wenn das Verhältniss zwischen Silbersalz, Citronensäure und Uranylchlorid richtig abgestimmt wurde, grosse Brillanz bei reinen Weissen.

2. Methode von Belitski.

L. Belitski's Vorschrift[1]) für Celloïdinpapier gibt gleichfalls vorzügliche Resultate. Zunächst wird die Chlorsalzlösung hergestellt; hierfür löst man:

Krystallisirtes Chlorstrontium	30 g,	
wasserfreies Chlorlithium	10 „	
destillirtes Wasser	62 „	

Nach der Auflösung wird zugesetzt:

Syrupdickes, chem. reines Glycerin	160 „	gewogen.
Absoluter Alkohol	218 „	
Summa:	480 g.	

Für normales Chlorsilbercollodion mischt Belitski:

Lösung A.	Rohcollodion, dreiprocentig	400 g,	gewogen.
	Chlorsalzlösung	30 „	
Lösung B.	Salpetersaures Silber	12 „	
	gelöst in destill. Wasser (erwärmt)	15 bis 16 „	
	und vermischt mit absolutem Alkohol	30 „	

Die Silberlösung B, welche durch den Alkoholzusatz klar und farblos bleiben muss, wird dem Chlorsalzcollodion in einem dünnen Strahle unter fortwährender Bewegung zugemischt.

Zuletzt setzt man noch hinzu: 12 g (gewogen) einer Lösung von Citronensäure[2]) in absolutem Alkohol (1:4 Thl. Alkohol) und 50 g wasserfreiem Aether (alles gewogen, nichts abgemessen).

Durch längere Praxis hat sich herausgestellt, dass das von den begossenen Bogen abgeflossene Collodion, mit $7^1/_2$ Proc. absolutem Aether (ohne Alkoholzusatz) vermischt, wieder so gut wie frisches ist. Dieses Verdünnen mit Aether des durch

---

1) Deutsche Photogr.-Ztg. 1895. Nr. 1 bis 5; 1897. Nr. 34, S. 404; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 226.

2) Vermehrung der Citronensäurelösung auf 20 g (wie Belitski ursprünglich angegeben hatte), bewirkt Flauheit und Unklarheit der Schatten, sowie Bronzirung in denselben.

Verdunstung beim Papierbeguss dicker gewordenen Chlorsilbercollodions, kann ohne Nachtheil wiederholt vorgenommen und der Rest wieder mit dem frisch angesetzten Collodion gemischt werden.

3. Methoden von P. Hanneke[1]).

P. Hanneke arbeitete mehrere Methoden der Darstellung von Chlorsilber-Emulsion aus, wovon die erste sich besonders für die Anwendung getrennter Tonbäder, die letzte mehr für Tonfixirbäder eignet.

Erste Methode. Man mischt 620 ccm vierprocentiges Celloïdincollodion (von Schering in Berlin) mit 100 ccm Aether und 30 ccm absolutem (99procentigem) Alkohol, und mischt eine in einem Glaskolben warm hergestellte Lösung von 25 g Silbernitrat in 25 ccm Wasser, gemischt (nach erfolgter Lösung) mit 120 ccm 99procentigem Alkohol; nach dem Schütteln fügt man eine weitere Lösung von 4 g krystallisirtem Calciumchlorid in 4 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol zu; dann eine Lösung von 5 g Citronensäure in 5 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol und schliesslich 15 ccm einer alkoholischen Ricinusöl-Lösung (1 Thl. Ricinusöl in 2 Thl. Alkohol) und 15 ccm einer Glycerinlösung (1 Thl. Glycerin in 2 Thl. Alkohol).

Zweite Methode. Man mischt in analoger Weise, wie bei der vorigen Methode: 1. 670 ccm vierprocentiges Celloïdincollodion, 120 ccm absoluten Aether. 2. 24 g Silbernitrat in 26 ccm Wasser und 100 ccm 99procentigen Alkohol. 3. 2 g krystallisirtes Lithiumchlorid, 2,5 g krystallisirtes Strontiumchlorid und 5 g Citronensäure, 10 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol. 4. 18 ccm alkoholische Ricinusöl-Lösung (1:2 Alkohol) und 18 ccm einer Lösung von Glycerin in Alkohol (1:2 Alkohol).

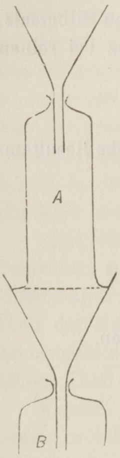


Fig. 52.

B. Filtriren der Emulsion.

Das Filtriren der Collodion-Emulsion geschieht entweder durch einen mit einem Baumwollpfropfen verstopften Glastrichter oder durch Leder, was Hanneke (Das Celloïdinpapier. 1897. S. 56) empfiehlt. Durch einen Trichter mit weiter Ausflussröhre (Fig. 52), um möglichst schnell eingiessen zu können und so ein zu starkes Verdunsten von Aether und Alkohol zu verhüten, wird die Emulsion in ein hohes Glasgefäss *A*, einen sogen. Filtrircylinder, gebracht, welches unten einen Flansch besitzt, über den ein Stück gutes Hirschleder gespannt wird. Durch dieses Leder, welches vorher mit Alkohol anzufeuchten ist, filtrirt die Emulsion, und zwar um so schneller, je höher dieselbe in dem Cylinder steht, denn desto stärker ist der Druck. Läuft die Emulsion zu langsam durch das Leder, so kann man durch künstlichen Druck nachhelfen, indem man oben auf die Cylinderöffnung einen Kork mit Glasröhre einsetzt und hineinbläst oder eine Druckgummibirne benutzt. Der Filtrircylinder wird auf einen weiten Trichter gesetzt und letzterer auf die zum Auffangen der Emulsion bestimmte Glasflasche *B*

C. Verbrauch an Chlorsilbercollodion-Emulsion.

Mit einem Liter Emulsion kann man durchschnittlich 14 bis 15 Bogen Papier im Formate 50×63 cm begiessen.

---

1) P. Hanneke, Das Celloïdinpapier. Berlin 1897.

D. Veränderungen der Celloïdin-Emulsion beim Stehen.

Gutes Chlorsilbercollodion hält sich bei kühler Temperatur tagelang in der Schwebe und setzt erst nach mehreren Wochen einen Bodensatz ab. Die Chlorsilbercollodion-Emulsion erleidet aber, ebenso wie die Bromsilber-Emulsion, bei längerem Stehen eine Molecularveränderung, die Partikelchen des Silberniederschlages werden grösser (sogen. „Reifen der Emulsion"). Die Emulsion wird mehr opak, die Empfindlichkeit gegen Licht steigt ein wenig, die Farbe der Bilder in den Tonfixirbädern wird mehr bläulich; bei zu langem Stehen aber werden die Copien grauviolett, ohne Kraft. Im Sommer bei hoher Temperatur kommen manche Celloïdin-Emulsionen schon nach 12 Stunden in dieses letzte, ungünstige Stadium, während im Winter die Emulsion sich tage-, ja wochenlang hält. Zur heissen Jahreszeit empfiehlt sich daher Aufbewahrung im Eisschrank (Hanneke).

II. Ueberziehen des Barytpapieres mit Celloïdin-Emulsion. Trocknen und Aufbewahrung des Celloïdinpapieres.

A. Präparation mit Handguss.

Am einfachsten kann beim Arbeiten in kleinem Maassstabe das Begiessen der Barytpapierbogen mit der Emulsion mittels eines Reissbrettes bewirkt werden, an welches man das an den Rändern fingerbreit aufgebogene Papier mit Hilfe von Stecknadeln an den vier Ecken befestigt. Das Papier muss glatt aufliegen. Die geschüttelte, blasenfreie Emulsion wird durch Baumwolle filtrirt, auf die Bogen aus freier Hand gegossen, der Ueberschuss ablaufen gelassen.

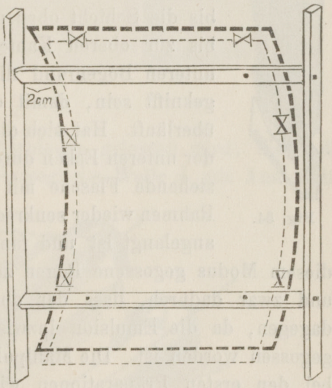


Fig. 53.

Der Ablauf ist zufolge Verdunstung dickflüssig und kann nach Zusatz von 7 bis 10 Proc. Aether wieder verwendet werden (vergl. S. 149).

Will man bei dieser Handpräparation die Bogen eben und länger haltbar machen, so muss man sie nach dem Trocknen und Flachbiegen der Ränder hinten mit einer zweiprocentigen alkoholischen Citronensäurelösung mittels eines Borstenpinsels bestreichen und noch nass schnell in einen Spannrahmen ausspannen. Nach einer halben Stunde ist das Papier trocken und gebrauchsfertig (Belitski).

Die Verwendung von Giessrahmen (s. Bd. II, S. 499) kann gleichfalls erfolgen. Eine praktische Rahmenconstruction gab Hanneke[1]) an. Vier Holzleisten von ungefährem Querschnitt 1×2 cm werden, wie Fig. 53 zeigt, aneinander genagelt, die beiden Querleisten liegen etwas schräg nach dem innern Raume zu. Ueber die Querleisten wird ein nicht zu starker, biegsamer Pappbogen so befestigt, dass er eine flache Mulde bildet. An den Rändern der Pappe werden sechs kleine Holzklötzchen in ungefährer Vertheilung, wie in Fig. 53 durch Kreuze angedeutet ist, aufgeleimt. Der Barytpapierbogen selbst wird 1 cm breit an dem Rande zur Barytschicht zu umgeknifft, so dass er gewissermassen eine flache Schale bildet, und nun auf die Pappe des Rahmens zwischen den Holzklötzchen gelegt; an letzteren wird der Barytbogen mit

1) Hanneke, Das Celloïdinpapier. Berlin 1897.

seinem umgelegten Rand durch Holzklammern — am geeignetsten sind die sogen. schattenfreien Copirklammern (s. Fig. 54) — befestigt. Die Dimensionen des Rahmens, resp. der Pappe, richten sich nach der Barytpapier-Bogengrösse und müssen so gewählt sein, dass der umgekniffte Barytbogen an den kleinen Holzleisten genau anliegt; der untere Theil des Barytbogens muss etwa 1 bis $1^1/_2$ cm über den unteren Rand der Pappe überstehen, damit beim Abgiessen der überflüssigen Emulsion jene nicht getroffen wird. Die Lage des Barytbogens ist in Fig. 53 durch punktirte Linien gekennzeichnet. Zur bequemen Handhabung des Rahmens ist die Länge der Querstäbe so einzurichten, dass die Unterlagpappe circa 2 cm von den Längsstäben entfernt ist. Ferner müssen letztere über die untere Querleiste so weit überstehen, dass man den Giessrahmen aufrecht hinstellen kann, ohne dass der eingelegte Barytbogen die Tischplatte berührt. Der so gebaute Giessrahmen ist von leichtem Gewicht, und bilden die eingelegten Bogen keine Falten, das Arbeiten damit ist ein äusserst bequemes.

Das Giessen der Bogen, und zwar von der Grösse circa 50 × 63 cm, geschieht folgendermassen: Von der filtrirten Emulsion füllen wir ein kleines Glasfläschchen mit weitem Hals von circa 100 bis 110 ccm Inhalt und giessen jene unter Vermeidung von Luftblasen auf die Mitte der oberen Hälfte des Bogens schnell hinter einander, in einer Linie, parallel der oberen Bogenkante, aus. Nun bewegen wir den Rahmen so, dass die Emulsion nach dem oberen Rand fliesst, dann lassen wir dieselbe, und zwar immer in paralleler Linie zum oberen Rand, nach der Mitte des Bogens sich bewegen, warten so lange, bis die Schicht oben erstarrt ist, lassen hierauf die Emulsion noch einmal bis zur oberen Kante laufen und nachher möglichst schnell nach dem unteren Bogenrand fliessen. Der untere Rand muss etwas schärfer umgeknifft sein, damit die sich hier ansammelnde Emulsion nicht so leicht überläuft. Hat sich die Rinne unten gefüllt, so wird die Emulsion aus einer der unteren Ecken durch Seitwärtsneigen des Rahmens schnell in eine bereitstehende Flasche mit Trichter laufen gelassen, nachher halten wir den Rahmen wieder senkrecht, bis unten der letzte Rest herabfliessender Emulsion angelangt ist und fangen diesen ebenfalls in der Flasche auf. Der nach diesem Modus gegossene Bogen zeigt eine ziemliche Gleichmässigkeit in der Schicht, und zwar dadurch, dass der obere Theil langsam und doppelt, der untere Theil dagegen, da die Emulsion inzwischen sich ziemlich verdickt hat, möglichst schnell gegossen worden ist. Die Manipulation des Giessens erfordert natürlich etwas Uebung; bei den ersten Präparationen wird gewöhnlich die Emulsion zu dick nach unten gelangen und in Strähnen auslaufen, oder es wird beim Abgiessen der überschüssigen Emulsion der Rahmen zu lange seitwärts geneigt, wodurch leicht Wulste sich bilden.

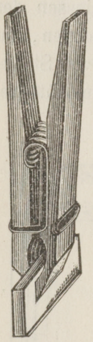


Fig. 54.

Während des Giessens passirt es häufig, selbst bei gewissenhaftester Sauberkeit, dass auf den Bogen Stäubchen u. s. w. fallen. Solange die Emulsion im Fliessen ist, kann man solche Partikel mit einer Hornpincette abnehmen; der Giessrahmen ist so leicht, dass man ihn während der Zeit auch bequem mit einer Hand dirigiren kann.

B. Herstellung von Celloïdinpapier mittels Giessmaschinen.

Die Fabrikation von Celloïdinpapier mittels Giessmaschinen liefert viel gleichmässigere Producte und ist viel ergiebiger, als die Handpräparation. Gegenwärtig bedienen sich alle Fabriken derartiger Giessmaschinen, wovon wir einige erwähnen wollen.

Eine kleinere Maschine dieser Art ist von C. Zink construirt, welche J. F. Schippang in Berlin in den Handel bringt[1]). Den Hauptbestandtheil der Maschine (Fig. 55), bildet der Giesskörper *d*. Derselbe ist so construirt, dass er im Vereine mit der zu präparirenden Fläche einen Behälter für die Emulsion bildet. Diese Maschine gestattet das Präpariren von Barytpapier in Breite von 60 cm und bis zur Länge von 5,5 m.

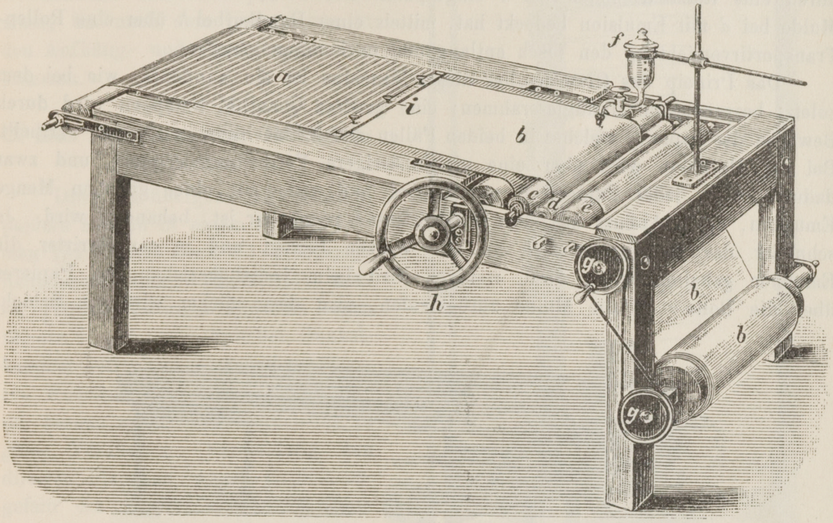


Fig. 55.

Aus einem Glasbehälter *f*, der beim Präpariren hernieder gelassen wird, fliesst die Emulsion in eine Mulde, welche durch eine unbewegliche Welle *d* mit Ausschnitt,

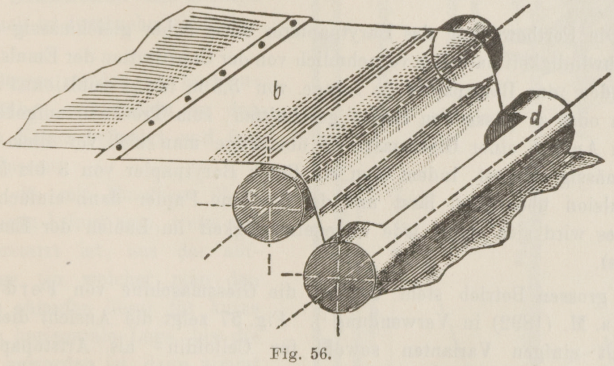


Fig. 56.

den sogen. Giesskörper, und die zu präparirende Barytpapierfläche *b* gebildet wird. In Fig. 56 finden wir den Giesskörper *d* noch einmal für sich übersichtlich abgebildet; die Entfernung desselben von der Walze *c*, über welche das emulsionirte Papier läuft, ist der Klarheit wegen in der Zeichnung grösser gewählt als es in Wirklichkeit der

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895, S. 473; Voigt, Phot. Corresp. 1894, S. 146; Hanneke, Das Celloïdinpapier 1897, S. 66.

Fall ist. Unten am Giesstische (Fig. 55) bei *g* wird die Rolle mit dem zu emulsionirenden Barytpapier *b* eingeschaltet und letzteres zunächst über die Walze *e* geführt, von hier geht das Papier unter dem Giesskörper *d* hinweg, an welchen es mittels einer Spannvorrichtung auf eine unterliegende bewegliche Walze angepresst wird, und dann über die Rolle *c*. Das Barytpapier, dessen Ende an einer Jalousie *a* durch eine Reihe Klemmen bei *i* eingespannt ist, wird, nachdem es sich in der Mulde bei *d* mit Emulsion bedeckt hat, mittels einer Handkurbel *h* über eine Rollen-Transportirvorrichtung den Tisch entlang und nach unten gezogen.

Das Princip des Giessens bei dieser Maschine ist ein ähnliches, wie bei dem zuletzt besprochenen Handgiessrahmen; eine gewisse Quantität Emulsion wird durch Bewegen des Papiers, welches in beiden Fällen eine Mulde bildet, auf jenem vertheilt. Bei der Maschine wird aber eine gleichmässigere Vertheilung erreicht, und zwar dadurch, dass jeder Papiertheil nur einmal und stets mit einer gleichen Menge Emulsion, deren Abfluss aus dem Glasbehälter *f* regulirbar ist, behandelt wird. Je schneller das Barytpapier sich um die Walzen bewegt und je concentrirter die Emulsion gehalten wird, desto weniger wird beim Indiehöheziehen des Papieres über die Rolle *c* in die Mulde zurücklaufen, also desto dicker wird die Schicht

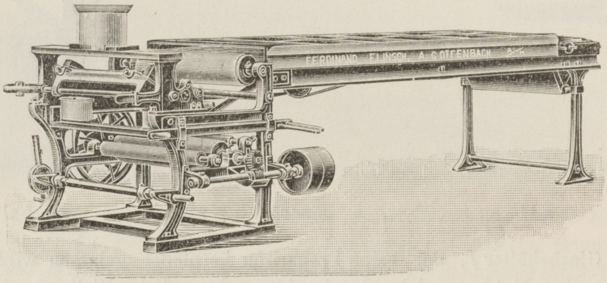


Fig. 57.

werden. Die Fortbewegung des Barytpapieres muss daher gleichmässig sein, und ist deren Geschwindigkeit natürlich vornehmlich von der Constitution der Emulsion abhängig.

Nachdem das Barytpapier in Länge von 5,5 m fertig emulsionirt ist, wird es, im Ganzen oder zu passenden Bögen geschnitten, zum Trocknen aufgehängt.

Beim Ankauf einer Giessmaschine überzeuge man sich vor allem davon, dass sie gleichmässig arbeitet, indem man ein Stück Barytpapier von 3 bis 5 m mit einer guten Emulsion überziehen lässt und das trockene Papier dann einfach dem Lichte exponirt; es wird sich dabei jede Unregelmässigkeit im Laufen der Emulsion zeigen (Hanneke).

Für grossen Betrieb steht vielfach die Giessmaschine von Ferd Flinsch in Offenbach a. M. (1892) in Verwendung[1]). Fig. 57 zeigt die Ansicht dieser Maschine, welche mit einigen Varianten sowohl für Celloïdin- als Aristopapierfabrikation bestimmt ist.

An den Giessmaschinen sind stets Hängevorrichtungen zum Aufhängen des überzogenen Papieres angebracht.

Die Ansicht einer completen Anlage zur Herstellung von Celloïdin- und Aristo-

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894, S. 129, zeigt das ältere Modell, welches 1897 geändert wurde.

papier zeigt Fig. 58, welche die von der Radebeuler Maschinenfabrik (A. Koebig in Radebeul bei Dresden, Deutschland) erzeugten Giessmaschinen darstellt. Man ersieht hierbei den Weg, welchen das endlose Papier nehmen muss, um nach dem Ueberziehen in den Aufhäng- und Trockenapparat zu kommen.

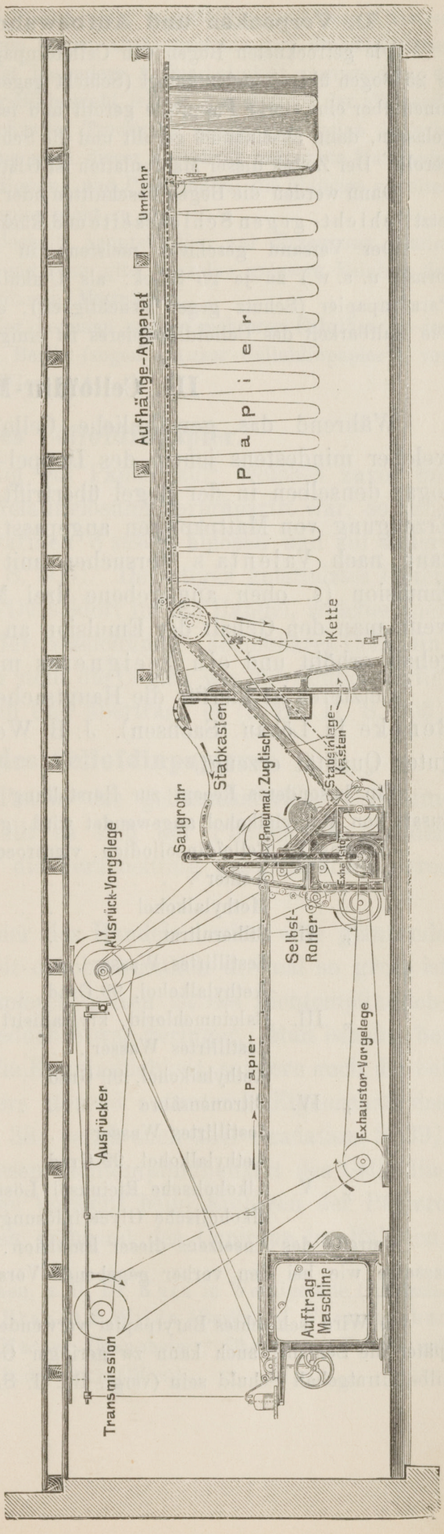


Fig. 58.

C. Das Trocknen der Celloïdinpapiere.

Die frisch übergossenen Celloïdinpapiere müssen in einem mässig warmen (24 bis 30 Grad C.), trockenen, lichtsicheren Raume (dunkelrothe Gläser) getrocknet werden. Einzelne Bogen können in jeder gewöhnlichen Dunkelkammer getrocknet werden; bei grösseren Fabriken erfolgt die Erwärmung der Räume mit Heisswasserheizung in guter Ventilation (Vermeidung von directen Flammen, wegen Explosionsgefahr der Aetherdämpfe). Zu langsames Trocknen macht die Schicht eingesunken und stumpf; zu hohe Temperatur gibt wohl hohen Glanz, aber die Schicht wird brüchig, rollt sich und tont schwer (Hanneke). Die richtige Trocknungszeit ist durchschnittlich eine Stunde.

Die Bogen werden an horizontalen Holzstäben mit Nadeln an den zwei oberen Ecken befestigt und frei trocknen gelassen.

Oder: die mit Emulsion übergossenen Bogen bringt man, wenn die Emulsion erstarrt ist, aus der aufrechten Lage (in welcher man den Ueberschuss ablaufen liess) für kurze Zeit in eine horizontale Lage, bis die Schicht fest geworden ist, dann nimmt man das Papier vom Reissbrett ab und hängt es zum Trocknen auf.

Dies geschieht in der Weise, dass man den Bogen an den vier Ecken mit Klammern fasst und an zwei getrennte, parallel laufende Schnüre flach aufhängt.

D. Verpacken und Aufbewahren des Celloïdinpapieres.

Die getrockneten Bogen von Celloïdinpapier werden in der Regel in Lagen von je 25 Bogen übereinander gelegt (Schicht gegen Rückseite), dann die Schichtseite nach innen über eine starke Papprolle gerollt und fest zusammengerollt einige Stunden liegen gelassen, dann auseinander gerollt und die Schichtseite nach aussen in derselben Weise gerollt. Der Zweck dieser Manipulation ist Glättung durch das feste Aufeinanderpressen.

Dann werden die Bogen beschnitten oder zerkleinert, und zwar zu diesem Zwecke jetzt Schicht- gegen Schichtseite und Rückseite gegen Rückseite gelegt (Hanneke).

Der Versand geschieht meistens in kleineren Formaten (Visit-, Cabinetformat u. s. w) zu je 25 Stück; als Umhüllung dient Seidenpapier, dann dünnes Paraffinpapier (Schutz gegen Feuchtigkeit), dann gelbes oder schwarzes Papier. — Die Haltbarkeit des Celloïdinpapieres ist einige Wochen bis mehrere Monate [1]).

III. Celloïdin-Mattpapier.

Während das gewöhnliche Celloïdinpapier einen Glanz aufweist, welcher mindestens jenem des Doppel-Albuminpapieres gleichkommt, ja sogar denselben in der Regel übertrifft, hat man auch das Verfahren der Erzeugung von Mattpapieren angepasst. Das sogen. Celloïdin-Mattpapier kann nach Valenta's Versuchen mit jeder guten Art von Celloïdin-Emulsion (s. oben angegebene drei Methoden S. 146) erzielt werden, wenn man den Gehalt der Emulsion an Collodion herabsetzt, den Aethergehalt erhöht und ein geeignetes mattes Barytpapier benutzt.

Letzteres ist hierfür die Hauptsache; es wird von Gust. und Heinr. Beneke in Löbau (Sachsen), J. B. Weber in Offenbach a. M. u. A., in guter Qualität erzeugt.

Ein besonderes Recept zur Herstellung von Celloïdin-Mattpapier, bei welchem Zusatz von Methylalkohol angewendet wird, gab Hanneke (a. a. O.):

Lösung I.	Celloïdincollodion, vierprocentig	600 ccm,
	Aether	140 „
	Methylalkohol	30 „
„ II.	Silbernitrat	25 g,
	destillirtes Wasser	28 ccm,
	Aethylalkohol, 99 Grad	100 „
„ III.	Calciumchlorid, krystallisirt	4 g,
	destillirtes Wasser	4 ccm,
	Aethylalkohol, 99 Grad	40 „
„ IV.	Citronensäure	5 g,
	destillirtes Wasser	5 ccm,
	Aethylalkohol, 99 Grad	50 „
„ V.	Alkoholische Ricinusöl-Lösung	12 ccm,
	alkoholische Glycerinlösung	12 „

Betreffs des Ansetzens dieser Emulsion, sowie des Filtrirens und Giessens gilt dasselbe wie bei den vorher gegebenen Vorschriften (s. Hanneke, Celloïdinpapier,

1) Wird schlechtes Barytpapier verwendet, so wird die Papierrückseite bald gelb, später die Schicht; auch kann zu geringer Gehalt an Citronensäure oder zu grosser Silbernitratgehalt Schuld sein (vergl. Bd. II, S. 492).

Berlin 1897). Es empfiehlt sich, die Emulsion nicht unmittelbar nach dem Ansetzen zu verwenden, sondern sie erst (an einem kühlen Orte) zwei bis drei Stunden stehen zu lassen. Dem Trocknen der Bogen ist besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, da das matte Barytpapier ein Einsinken der Bildschicht leichter gestattet als der glänzende Untergrundstoff. Man sorge für ein schnelles Trocknen, wende aber keine zu hohe Temperatur an (25 bis 28 Grad C.). Das nach dieser Vorschrift präparirte Mattpapier eignet sich insbesondere für Copien in Mignon- und Platintönen; die üblichen violetten Goldtöne wirken auf mattem Celloïdinpapier nicht so gut.

Das Celloïdin-Mattpapier wird deshalb hauptsächlich zur Erzeugung platinschwarzer Töne verwendet (s. unten), und zwar gibt dasselbe grössere Feinheit der Details als Platinpapier, Harz- oder Albumin-Mattpapier.

Gute Sorten von Mattcelloïdinpapier kommen seitens mehrerer Fabriken in den Handel, z. B. von Brand & Wilde in Berlin (sogen. „Anker-Celloïdinpapier“), von Kurz in Wernigerode, Hrdliczka in Wien u. A.

IV. Abziehbares Celloïdinpapier.

Trägt man Collodion-Emulsion auf Papier auf, welches zuvor mit einer sechs- bis achtprocentigen Gelatinelösung vorpräparirt war, so kann man die Collodionbilder mittels warmen Wassers ablösen und auf andere Flächen übertragen (vergl. Bd. II, S. 505). Derartiges gelatinirtes Untergrundpapier bringt E. Liesegang-Düsseldorf in den Handel, welcher auch fertig sensibilisirte Papiere unter der Bezeichnung „abziehbares Celloïdinpapier“ in den Handel bringt. Man stellt die Copien wie gewöhnlich fertig, löst in warmem Wasser das Bild ab und überträgt es (s. Bd. II, S. 505).

V. Verarbeitung des Celloïdinpapieres.

In der Regel wird in der Praxis das gebrauchsfertige Celloïdinpapier verwendet, sehr selten stellt es sich der Photograph für den Consum selbst her. Deshalb wird die Verarbeitung des Celloïdinpapieres besonders zu erwähnen sein.

Das gewöhnliche Celloïdinpapier des Handels besitzt eine glänzende Fläche[1]), deren Lichtempfindlichkeit durchschnittlich dreimal so gross ist als jene des gesilberten Albuminpapieres; selten ist die Lichtempfindlichkeit ein wenig grösser, häufiger jedoch etwas geringer. Man beachte bei der Wahl der Fabrikate nicht nur die Empfindlichkeit, sondern auch die bei gewissen Celloïdinpapieren besonders störend auftretende Eigenschaft des Bronzirens in den Schatten (s. S. 38; vergl. auch über Gradation, S. 39).

In Folge der beträchtlich grossen Lichtempfindlichkeit des Celloïdinpapieres beobachte man die nöthige Vorsicht beim Einlegen der Papiere in den Copirrahmen und Nachsehen während des Copirens im Rahmen.

---

1) Wir erwähnen nur einige Fabriken, z. B. Dr. Kurz in Wernigerode (Deutschland), E. v. Bosch (Strassburg, Elsass), Brandt & Wilde (Berlin), J. Formstecher (Offenbach), Herzheim (Düren), Th. Matter (Mannheim), Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering (Berlin), F. Hrdliczka (Wien).

Da die Celloïdinpapiere beim Tonen und Fixiren an Kraft etwas verlieren (zurückgehen), so muss man sie etwas übercopiren; der Grad des Uebercopirens variirt mit der Qualität des Papieres.

Die Celloïdinpapiere sind sowohl vor als nach dem Copiren befriedigend haltbar, und kann man dieselben bei schlechtem Lichte und zu dichten Matrizen unbeschadet mehrere Tage im Copirrahmen lassen und nach beendigtem Copiren für einige Tage (vor Licht gut geschützt) bei Seite legen und dann grössere Mengen auf einmal vergolden.

Die Celloïdincopien werden in Wasser gut gewässert, indem man beachtet, dass sie hierbei nicht aneinander kleben; das Wasser wird so lange gewechselt, bis es nicht mehr trübe (zufolge Bildung von Chlorsilber) abfliesst, und auch auf Zusatz von etwas Kochsalz zum Waschwasser kein Niederschlag entsteht (Zeitdauer circa $^1/_4$ Stunde); allzulanges Waschen lockert die Schicht und gibt minder schöne Töne im Goldbade.

Häufig werden die Papiere in vier- bis fünfmal gewechseltem Waschwasser gewaschen und dann in ein alkalisches (Soda- oder ammoniakhaltiges), event. auch mit Kochsalz oder anderen löslichen Chloriden versetztes Vorbad gebracht, damit der Ueberschuss von Silberoxydsalz (z. B. Silbercitrat u. s. w.) zu Chlorsilber umgesetzt und die etwa vorhandene saure Reaction der Celloïdinschicht neutralisirt wird; der Vergoldungsprocess verläuft dann regelmässiger, und die Tonbäder werden mehr geschont, was sowohl für Gold- als Platinbäder gilt (s. S. 65, 135, 136).

Gute Vorschriften für alkalische Vorbäder wurden bereits auf S. 89 angegeben.

Sehr beliebt sind (namentlich in Amateurkreisen) die Tonfixirbäder, wovon die einfachste und sicherste Vorschrift die von Valenta (S. 59) ist, während saure Tonfixirbäder vielleicht (wegen Schwefelausscheidung) bedenklicher sind; das beliebteste der letzteren ist dasjenige von Dr. Kurz (S. 60, Anmerkung 2). — Manche Papiere tonen in Tonfixirbädern nur dann gut, wenn sie ungewaschen oder wenig gewaschen eingetragen werden, während gut ausgewässerte Celloïdinpapiere nicht selten langsam tonen.

Beim unvorsichtigen Arbeiten mit Tonfixirbädern büssen die Celloïdinbilder ihre Haltbarkeit ein und vergilben rasch; bei guter Durchführung sind sie aber haltbar.

Ohne Zweifel bietet aber die getrennte Tonung und Fixirung mehr Garantien der Haltbarkeit der Copien und wird deshalb in grösseren Etablissements, wo die Ueberwachung oft schwierig ist, bevorzugt; aus diesen Gründen lässt man auch mitunter auf das gemischte Tonfixirbad noch ein gewöhnliches Fixirbad folgen, indem man beim Tonfixirbade in

erster Linie eine gewisse Farbennuance erzielen will und aus Sicherheitsrücksichten das völlige Fixiren (welches wohl im Tonfixirbade correcter Weise schon erfolgt sein sollte) durch ein separates Fixirbad sichert.

Als Tonbäder eignen sich so ziemlich alle für Albuminpapier angegebenen Goldbäder (s. S. 50 und 138), jedoch sind Rhodanbäder besonders beliebt, z. B. das einfache Rhodangoldbad von S. 54.

Ferner auch die gemischten Rhodanacetatbäder, wovon eine Vorschrift bereits auf S. 55 angegeben wurde, während eine ganz ähnliche lautet: 40 g geschmolzenes Natriumacetat werden in 1000 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 5 g Rhodanammonium in 250 ccm Wasser vermischt und nach Bedarf je 100 ccm dieses Gemisches mit 3 bis 5 ccm einer Chlorgoldlösung (1:100) vermischt; das Bad soll jedoch erst einige Stunden nach dem Mischen verwendet werden. — Mitunter wird das Rhodanammonium in diesen Bädern durch das ähnlich wirkende Rhodankalium ersetzt. Gut wirkt auch das Goldbad mit Natriumacetat allein (s. S. 50), ferner Borax- oder Kreidegoldbäder (s. S. 139).

Nach dem Vergolden wird kurz das Wasser abgespült und in einem Fixirbade, bestehend aus 10 Thl. Fixirnatron in 100 Thl. Wasser, fixirt; manche Celloïdinpapiere verlieren in zehnprocentigen Fixirbädern ihre Kraft und werden in diesem Falle in einem Fixirbad 1:20 ausfixirt.

Mitunter werden auch Alaunfixirbäder für Celloïdinpapier empfohlen, wenn nämlich nach dem Fixiren, während des Waschens der Copien, Blasen oder Pocken auftreten, z. B. ein Gemisch von 20 Thl. einer Alaunlösung (14 g pro 100 ccm Wasser), 5 Thl. einer Natriumsulfitlösung (24:100 Wasser) und 25 Thl. einer Fixirnatronlösung (20:100 Wasser). Das Bad soll nicht öfter verwendet werden (A. Lainer).

Das Waschen erfolgt ähnlich wie bei Albuminpapier.

Die gewaschenen Copien können nass oder trocken zugeschnitten werden (vergl. S. 143); jedenfalls werden sie vor dem Aufkleben in Wasser gelegt, auf der Rückseite mit Kleister oder einem anderen Klebemittel bestrichen, auf Carton aufgezogen, nach Auflegen von Fliesspapier mit der Hand oder einem Leinwandballen angedrückt und getrocknet.

Das Satiniren erfolgt in der üblichen Weise.

Die Ausgabe oder das Versenden der fertigen Celloïdincopien geschieht in der Regel in der Weise, dass ein Blatt Seidenpapier am oberen Rande zum Umklappen aufgeklebt wird, oder es werden Seidenpapiercouverts beigegeben; auf diese Weise schützt man die Copien vor Abscheuern oder Verletzen durch Reibung der Bildschicht, welche bei Celloïdinpapier ganz besonders verletzlich ist.

VI. Fehler beim Arbeiten mit Celloïdinpapier.

1. Das Celloïdinpapier copirt stellenweise flau und zeigt eine irisirende Oberfläche (zu dünne Collodion-Emulsionsschicht).

2. Die Papiere, sowie die Copien zeigen zellenartige Structur (zu viel Wasser in der Emulsion).

3. Die Schatten copiren roth und vergolden schlecht (schlechte Emulsion, zu viel Citronensäure, zu wenig Silbernitrat, zu viel Ricinusöl).

4. Das Celloïdinpapier ist brüchig (die Emulsion enthält zu wenig Glycerin oder Ricinusöl, zu dickes Collodion, Trocknen bei zu hoher Temperatur).

5. Das Papier rollt sich in den Bädern (zu dicke Collodionschicht, zu wenig Glycerin, zu dünnes oder schlechtes Barytpapier).

6. Ablösen der Bildschicht vom Papier (schlechtes Barytpapier, wenn auch die Barytpräparation sich erweicht, zu lederartiges, wasserarmes Collodion, zu wenig Glycrin oder Ricinusöl). Gegenmittel: Gerben mit Formalin.

7. Bronziren der Emulsion in den Schatten (schlechte Emulsion, zu viel Silbernitrat und Citronensäure).

8. Flaue Copien (alte, zersetzte Celloïdin-Emulsion, zu altes Papier).

9. Rothe Flecken beim Vergolden (Ausscheidung von Ricinusöl in der Schicht, Abdrücke von fettigen Fingern u. s. w.).

10. Fleckiges, schlechtes Tonen im getrennten Goldbade (Verunreinigung desselben mit Fixirnatron).

11. Gelbliche oder bräunliche Drucke mit grünlichen Halbtönen (zersetztes, zu viel gebrauchtes, an Gold erschöpftes Tonfixirbad; diese Bilder sind rasch vergänglich).

12. Ausbleichen und Vergilben (altes, erschöpftes Tonfixirbad. Mangelhaftes Fixiren. — Tritt niemals auf, wenn frische Tonbäder und dann frische Fixirbäder verwendet werden).

ZWÖLFTES CAPITEL.

ARISTOPAPIER. — CHLORSILBERGELATINE-EMULSION ZUM AUSCOPIRPROCESS.

Wird Chlorsilber bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat, Silbercitrat oder Silbertartrat, mit oder ohne Ueberschuss von organischen Säuren (Citronensäure, Weinsäure), in Gelatine emulsionirt, so erhält man gute Auscopir-Emulsionen, deren Charakter jenem der Celloïdin-Emulsionen ähnlich, aber damit nicht identisch ist. Die Bildschicht ist gegen mechanische Verletzungen, namentlich Scheuern, in trockenem Zustande viel widerstandsfähiger als Celloïdinpapier, aber gegen Feuchtigkeit viel empfindlicher als letzteres. Es lassen sich derartige Gelatine-Auscopirpapiere in verschiedener Gradation (hart und weich copirend), ebenso wie wir es im vorigen Capitel geschildert haben, herstellen, und die Schicht lässt sich mit Hochglanz oder matter Oberfläche erzeugen. Die Chlorsilbergelatine-Papiere für den Auscopirprocess führen den willkürlich erdachten Namen „Aristopapiere“; anfangs bezeichneten die Fabrikanten einiger Specialsorten ihre Papiere so, später wurde der Name verallgemeinert[1]). Dies schliesst nicht aus, dass verschiedene Fabrikanten ihre Aristopapiere mit Specialnamen versehen (s. S. 162).

Als Vorläufer der Chlorsilbergelatine-Papiere kann Hardwich angesehen werden, welcher im Jahre 1856 die Verwendung des Gemisches von Chlorsilber mit citronensaurem Silber im positiven Copirprocess auf Papier empfahl; allerdings verarbeitete er das Präparat nicht in Form einer Emulsion, sondern mittels des Badeverfahrens (s. S. 7).

Während der Chlorsilbercollodion-Process schon in den sechziger Jahren gut ausgearbeitet und sogar Gegenstand von Handelsproducten war, entwickelte sich das Chlorsilbergelatine-Copirverfahren später.

Die erste Anregung zur Herstellung einer Chlorsilbergelatine-Emulsion zum Auscopiren gab Capitän W. de W. Abney, welcher im Jahre 1882 seine „Chlorocitrat-Emulsion“ publicirte. Er mischte Chlornatrium, neutrales Kaliumcitrat, Gelatine,

---

1) In der Mitte der achtziger Jahre finden wir als „Aristodruck“ wohl insbesondere das Chlorsilbercollodion-Papier für Auscopirprocess benannt, später ging jedoch der Name auf die Gelatinepapiere über.

Wasser und Silbernitrat, so dass neben dem Chlorsilber noch Silbercitrat sich bildete[1]). Diese Emulsion gab wohl doppelt so hohe Empfindlichkeit als gesilbertes Albuminpapier, allein das damit präparirte Papier hält sich nur einige Wochen lang und nimmt in den Goldbädern ziemlich schwierig die gebräuchlichen Photographietöne an.

Immerhin aber gaben diese Arbeiten dem Chemiker E. Obernetter in München, dem Sohne J. Obernetter's, welcher die Celloïdinpapierbereitung zuerst fabriksmässig versuchte, die Anregung zu weiteren Arbeiten im Winter 1883. Im Jahre 1884 brachte E. Obernetter dieses Gelatine-Emulsionspapier in den Handel und stellte es fabriksmässig während der Jahre 1884 und 1885 her.

Ungefähr zu derselben Zeit arbeitete J. Barker in Tonbridge in England in derselben Richtung und stellte die ersten von ihm hergestellten Chlorsilbergelatine-Copien im Februar 1885 in der Versammlung der „London and Provincial Photographic Association" aus (s. Brit. Journ. of Phot. 20. März 1885 und 8. October 1897. S. 655); es wurde in der Folge von mehreren englischen Händlern vorübergehend auf den Markt gebracht, verschwand aber wieder von demselben, bis die Ilford Company in England die Sache in die Hand nahm und seit 1891 fabricirte.

Obernetter's Fabrikationsproducte von Aristopapier aber hatten sich in tadelloser Qualität schon früher am Markte behauptet, und er übergab dann der Firma Bühler in Mannheim (1886) die weitere Fabrikation desselben; Bühler (später in Schriesheim bei Heidelberg) erzeugte in der Folge nicht nur das besonders contrastreiche ursprüngliche „Obernetterpapier" (das erste Papier des Handels, welches für ganz flaue, dünne Matrizen geeignet war), sondern auch anderes von ihm selbst ausgearbeitetes, weicher copirendes „Porträtpapier" sowie „Concordiapapier", dann das erste Aristo-Mattpapier, welches unter dem Namen „Mignonpapier" in den Handel gesetzt wurde, welch letzterer Name später wieder verschwand.

Mittlerweile hatte auch Trapp & Münch in Berlin (1886) zufolge der Untersuchungen Dr. Stolze's in Berlin (s. Phot. Wochenbl. 1886 und 1887) Aristopapier hergestellt, und dies wird noch jetzt von Dr. Stolze in verschiedenen Varianten erzeugt, auch Albert Peltzer in Wickrath (Deutschland) fabricirte Aristopapiere seit 1890, sowie Mattpapier seit 1895. Um diese Zeit kamen auch französische Fabrikanten, z. B. Lumière mit ihrem „Papier au citrate d'argent", die Eastman Comp. mit ihrem „Soliopapier" u. s. w.

Alle diese Fabrikanten (mit Ausnahme Barker's) hielten ihre Darstellungsmethode geheim, jedoch ist dieselbe auf Grund der Untersuchungen anderer Forscher nunmehr klar gelegt.

I. Darstellung der Chlorsilbergelatine-Emulsion für Aristopapiere.

Während bei Celloïdin-Emulsion in der Regel ausser Chlorsilber nur überschüssiges Silbernitrat und Citronensäure verwendet werden, ist dieser Vorgang bei Gelatine-Emulsion nicht mit demselben günstigen

1) Abney mischte 4 Thl. Chlornatrium, 4 Thl. citronensaures Kali, 48 Thl. Wasser mit 16 Thl. Gelatine gelöst in 160 Thl. Wasser und fügte 15 Thl. Silbernitrat gelöst in 48 Thl. Wasser zu. Nach dem Erstarren wird durch Netzstoff in Nudeln gequetscht, 30 Minuten lang in kaltem fliessenden Wasser gewaschen, geschmolzen, 180 Thl. Alkohol und eine Lösung von 2 Thl. Chromalaun in 120 Thl. Wasser zugesetzt. Boraxgoldbad; Fixirnatron als Fixirung (Phot. News. 1882. S. 300; Abney, Instruction of Photogr. 1884. S. 225).

Erfolge möglich, weil die Gelatine mit dem Silbernitrat sich bald zersetzt und derartige Aristopapiere schlecht tonen. Deshalb ist es, wie schon Abney im Jahre 1882 (s. oben) fand, erforderlich, durch Wechselwirkung von Salzen, organischen Säuren, Silbernitrat, organische Silbersalze in der Emulsion zu erzeugen. Man fügt also Kaliumcitrat (Abney a. a. O.) oder Ammoniumcitrat zu[1]), wobei zu bemerken ist, dass je mehr Silbercitrat auf die Chlorsilber-Emulsion kommt, desto röther die Farbe der Copien wird; man variirte die Menge des ersteren von gleichviel bis nur mit einem Bruchtheile (z. B. bis $1/5$) des Gehaltes an Chlorsilber. Diese Emulsionen wurden anfänglich gewaschen, weil sie dadurch haltbarer werden; es geht aber allmählich auch das Silbercitrat ins Waschwasser und die Copien werden kraftlos. Später wurde die Emulsion ungewaschen verwendet und zufolge geänderter Präparation haltbar gemacht.

Henderson[2]) schlug ungewaschene Chlorocitrat-Emulsionen vor und wollte die Haltbarkeit durch Zusatz von Natriumacetat fördern, um das haltbare Silberacetat zu bilden, ein Weg, auf welchem ihm Starnes[3]) folgte, indem er ungewaschene Emulsion bloss mit Chlorid und Acetat (ohne Citrat) verwendete, damit aber wenig haltbare Emulsionen erzielte, indem sowohl die Acetate die Haltbarkeit verminderr als auch freie Essigsäure nicht conservirend wirkt[4]). — Besser als Zusatz von Essigsäure wirkt eine Beimengung von freier Citronensäure zur Chlorocitrat-Emulsion. Eine derartige ziemlich haltbare und auch sonst nicht schlechte Chlorocitrat-Emulsion publicirte A. Jorsart Guyaux[5]).

Ein merklicher Fortschritt geschah durch Einführung des weinsauren Silbers (Silbertartrat) nebst Chlorsilber in die Gelatine-Emulsion (sogen. Chlorotartrat-Emulsion), was wohl zuerst von Barker (1885) versucht und empfohlen wurde[6]); er

---

1) Oshman und Offord, Phot. News. 1885. S. 245, 286 und 295. — Phot. Corresp. 1885. S. 243. — Phot. Times 1889. S. 320. — Vergl. Walter E. Woodbury „Aristotype and how to make them“. New York 1893.

2) Abney, Instruction of Phot 1886. S. 252.

3) Bull. de l'Associat. Belge de Phot. 1886. S. 623.

4) E. Valenta, Phot. Corresp. 1897. S. 436.

5) Jorsart Guyaux stellte drei getrennte Lösungen her: A. 22,5 Thl. Silbernitrat, 100 Thl. Wasser, 15 Thl. Alkohol; B. 5 Thl. Chlorstrontium, 100 Thl. Wasser und 15 Thl. Alkohol; C. 10 Thl. Citronensäure, 100 Thl. Wasser und 15 Thl. Alkohol. — Andererseits löste er 50 Thl. Gelatine in 500 Thl. Wasser und fügte der Reihe nach je 40 Thl. von A, B und C hinzu (umschütteln), mischte ferner 3 bis 4 Thl. Ammoniak zu und erwärmte die Emulsion auf 50 bis 60 Grad C. Die Emulsion dient ungewaschen zum Ueberziehen von Papier, Glas oder Opalgläsern (W. E. Woodbury, Aristotypes. 1893. S. 21).

6) Barker mischte 175 g Gelatine, 18 g Chlorammonium, 50 g Seignettesalz (d. i. neutrales Kaliumnatriumtartrat, auch Rochelle's Salz genannt), 75 g Silbernitrat und 2,5 Liter Wasser. Das Silbernitrat wird zuletzt zugesetzt, dann bei circa 38 Grad C. beiläufig 10 Minuten unter Schütteln warm gehalten, wonach noch 120 g Alkohol zugesetzt werden. Die Emulsion wurde ungewaschen oder ganz wenig gewaschen verwendet (Phot. News. 1885. S. 174).

bediente sich hierzu des haltbaren und leicht in constanter Zusammensetzung erhältlichen neutralen Kaliumnatriumtartrates.

Wade[1]), Beadle[2]), sowie Walter E. Woodbury modificirten Barker's Formel, indem sie der Tartrat-Emulsion freie Citronensäure nebst etwas Alaun zusetzten[3]) und dadurch die Haltbarkeit erhöhten[4]). In der That gibt die Chlorsilber-Silbertartrat-Emulsion bei Gegenwart von Citronensäure sehr gute Resultate[5]).

Die Chlorotartrat-Emulsionsformeln Wade's, Beadle's und Woodbury's sind gut verwendbar und viel häufiger verwendet als die von mehreren Seiten[6]) ebenfalls vorgeschlagenen Chloroxalat-Emulsionen.

Auch E. Valenta, welchem wir eingehende Publicationen[7]) über die Herstellung der Aristo-Emulsion verdanken, geht gleichfalls von der Chlorotartrat-Emulsion aus, worauf wir weiter unten zurückkommen werden.

Bei der Herstellung der Copir-Emulsion für Aristopapier entfällt das lange Digeriren der Mischung in der Wärme, welche bei der Erzeugung hochempfindlicher Bromsilbergelatine-Emulsion eine so wichtige Rolle spielt. Ebenso ist es überflüssig, die Emulsion erstarren zu lassen, zu waschen und wieder zu schmelzen, weshalb die Herstellung der Aristo-Emulsion entschieden rascher und einfacher verläuft als beim Bromsilbergelatineverfahren. Man fügt in der Regel zur Emulsion nach dem Mischen

---

1) Wade mischte 1 Unze (englisch) Wasser, 10 englische Grains Seignettesalz, 10 Grains Chlorammonium, 20 Grains Alaun mit $^3/_4$ Unzen Gelatine gelöst in 6 Unzen Wasser bei 65 Grad C. und fügt $^1/_4$ Unze Silbernitrat, 1 Drachme Citronensäure gelöst in 1 Unze Wasser zu. Diese Emulsion wird ungewaschen sowohl für Papier als Opalgläser verwendet; gibt violette Töne (Amateur-Photographer. 1892. S. 24; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 447).

2) Beadle stellte seine Chlorotartrat-Emulsion durch Mischen von 180 ccm Wasser, 22 g Nelsongelatine, 1 g Alaun, 1 g Seignettesalz und 0,7 g Chlorammonium bei 50 Grad C. und Zusatz von 7,5 g Silbernitrat, 4 g Citronensäure und 30 ccm Wasser her; dieselbe gibt bräunliche Töne (Phot. Work. 1892; Phot. Wochenbl. 1892. S. 349; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 447).

3) Woodbury mischte für weiche zarte Negative sein Aristo-Emulsion aus: 8 Unzen Wasser, $^1/_4$ Unze Silbernitrat, 20 englische Grains Seignettesalz, 10 Grains Chlorammonium, 50 Grains Alaun, 1 englische Drachme Citronensäure und 1 Unze Gelatine. In einem Theile des Wassers wird das Silbernitrat und die Citronensäure gelöst, in dem anderen Theile die Gelatine nebst den anderen genannten Salzen. Mischen bei 32 Grad C.; bei zu hoher Temperatur erfolgt Bräunung. Die Silberlösung soll mit einer Spritzflasche tropfenweise zugesetzt werden. — Setzt man in diesem Recept die Menge des Chlorammoniums auf 5 Grains herab und nimmt 45 Grains Silbernitrat, so ist die Emulsion dem Copirprocess für kräftige, harte Negative angepasst (Woodbury, Aristotypes. New York 1893. S. 23).

4) Gesteigerter Zusatz von Citronensäure vermehrt die Brillanz der Copien, aber in allzugrosser Menge wird die Empfindlichkeit herabgedrückt.

5) So z. B. gibt Chlorocitrat-Emulsion mit freier Weinsäure oder Citronensäure nicht so gute Resultate, namentlich weniger haltbare Emulsionen von ungünstigerem Verhalten beim Copiren und Tonen als Chlorotartrat-Emulsion mit Citronensäurezusatz.

6) Z. B. von Oshman-Offard (a. a. O.); ferner von Ward (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 508).

7) Phot. Corresp. 1897. S. 436; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1898.

etwas Alkohol oder wohl auch Salicylsäure zu, um sie für kurze Zeit zu conserviren; in der Regel erfolgt jedoch die Aufarbeitung derselben rasch.

Man fügt der Aristo-Emulsion zur Härtung der Schicht nicht nur Alaun zu, sondern auch den kräftiger gerbenden Chromalaun oder Formalin[1]) Zu viel davon aber verzögert den Tonungsprocess, namentlich wenn die Papiere älter werden.

Die zur Herstellung der Aristo-Emulsion dienenden Chloride sind leichter und billiger als jene für Celloïdin-Emulsion zu beschaffen, weil die für letztere verlangte reichliche Löslichkeit in Aether-Alkohol eine Eigenthümlichkeit weniger Chloride, und zwar insbesondere seltener Elemente (z. B. Lithium u. s. w.) ist, während für die wässerige Chlorsilbergelatine-Emulsion die gewöhnlichen wohlfeilen Alkalichloride, z. B. Kochsalz oder Chlorammonium, vollkommen genügen, indem die selteneren Chloride, z. B. Baryumchlorid[2]), Lithiumchlorid[3]), keinen Vortheil darbieten, ebensowenig Strontiumchlorid, obwohl dieses besser als die beiden ersteren wirkt.

Der Gehalt der Emulsion an Silbernitrat ist in gewisser Beziehung von jenem an Gelatine abhängig; je mehr Gelatine, desto dickere Schichten werden erzielt, und desto weniger Silbernitrat wird erforderlich sein, um noch kräftige Copien zu erzielen. Dagegen ist andererseits zu erwägen, dass der Gehalt der Emulsion an Gelatine aus Utilitätsrücksichten eine gewisse Begrenzung erfährt, und dass jener an überschüssigem Silbernitrat dadurch nach oben begrenzt wird, dass bei einem zu hohen Gehalte der Emulsion an Silbernitrat unhaltbare Papiere erzielt werden. Es empfiehlt sich, durchschnittlich dreimal mehr Gelatine als Silbernitrat zu verwenden (Valenta).

II. Herstellung von normal copirendem Aristopapier (für Negative mittlerer Dichte).

Ausser den bereits oben mitgetheilten Vorschriften der Chlorotartrat-Emulsion sei hier noch E. Valenta's Vorschrift (Phot. Corresp. 1897. S. 436) eingehender mitgetheilt. Hiernach werden zur Herstellung einer normalen Emulsion für mittelstarke Negative gemischt:

A. 32 g Silbernitrat, 8 g Citronensäure, gelöst in 160 ccm heissem Wasser.

B. 96 g Gelatine, 2,8 g Chlorammonium und 700 ccm Wasser.

C. 2,8 g Weinsäure, 1,4 g Natriumbicarbonat, 1,8 g Alaun und 140 ccm Wasser.

Die Gelatine in dem vorgeschriebenen Quantum Wasser quellen gelassen, dann geschmolzen und der Salmiak zugesetzt. — Die Weinsäure wird in Wasser gelöst, das Natriumbicarbonat zugesetzt und dann der Alaun.

B und C werden bei einer Temperatur von circa 50 Grad gemischt und hierauf wird bei gelbem Lichte Lösung A, welche auf dieselbe Temperatur gebracht wurde, in kleinen Partien successive unter fortwährendem Rühren zugegeben. Die erhaltene Emulsion wird einige Zeit bei 40 bis 50 Grad C. reifen gelassen, dann mittels eines Heisswassertrichters durch Glaswolle filtrirt und zum Ueberziehen von Papier verwendet.

Die Copien auf den mit obiger Emulsion hergestellten Aristopapieren zeigen eine purpurbraune Farbe und sind sehr kräftig und brillant. Das Papier ist viermal

---

1) Die mit Formalin gehärteten Aristopapiere werden von der Firma Schering in Berlin, welche Patentinhaberin dieses Verfahrens ist, unter dem Namen „Gelatoïdpapier“ u. s. w. in den Handel gebracht.

2) Baryumchlorid hindert das Erstarren der Emulsion (Brit. Journ. of Phot. 1891. S. 359; Phot. Wochenbl. 1891. S. 220).

3) Lithiumchlorid gibt flaue, lilafarbige Copien (Valenta).

so empfindlich wie gewöhnliches Albuminpapier, zeigt einen Umfang der Gradation von 16 bis 17 Grad, kommt also bezüglich Wiedergabe der feinen Tonabstufungen dem Albuminpapier nahe und tont in den gebräuchlichen Ton- und Fixirbädern rasch und gleichmässig.

Aristo-Mattpapier erfordert eine etwas gelatineärmere Emulsion und die Anwendung von geeignetem Rohpapier (s. S. 156). Der Gelatinegehalt dieser Emulsion ist 80 bis 90 g statt 96 g.

Die Präparation ist dieselbe, nur ist es viel schwerer, Luftblasen hintanzuhalten, wenn man in der angegebenen Weise arbeitet.

Fügt man **Stärke** zur Gelatine-Emulsion, so trocknet diese mit matter Schicht an; selbst wenn Glanzpapier als Unterlage dient; man kann auf diese Weise sowohl Aristopapier als andere gelatinirte Papiere mit matter Schicht herstellen; mitunter wird die Stärke unverkleistert, in anderen Fällen in verkleistertem Zustande (unter Verminderung des Gelatinegehaltes) zugesetzt. Prestwich liess sich (1894) in England ein Patent auf matte Aristopapiere geben, nach welchem der lichtempfindlichen Chlorocitrat-Emulsion statt reiner Gelatine ein Gemisch von je 3 Thl. Gelatine und 1 Thl. Stärke zugesetzt wurde (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 476).

III. Herstellung von besonders brillant copirendem Aristopapier mittels Chlorchromocitrat-Emulsion.

Der Zusatz von Chromsäure oder Bichromaten zu den im Vorhergehenden angeführten Gelatine-Emulsionen bewirkt sehr contrastreiches Copiren, Abkürzung des Umfanges der Gradation, kurz, zeigt ähnliche Wirkungen wie bei Celloïdin-Emulsion, nur ist der Effect ein weitaus grösserer. Es genügen demzufolge schon sehr geringe Zusätze von Chromat, welche den Papieren keine merkliche gelbe Färbung ertheilen (Unterschied von den orangegelb gefärbten Rembrandt-Celloïdinpapieren (s. S. 147).

Zur Ermittelung der Menge des Zusatzes von Chromsäure, resp. Chromaten zur Normal-Emulsion, welcher nöthig ist, dieselbe ähnlich den Celloïdinpapieren des Handels copiren zu machen und ein Aristopapier zu erzeugen, welches für stark verschleierte oder sehr dünne Matrizen geeignet ist, stellte Valenta[1]) folgende Versuche an:

Je 100 ccm seiner Chlorotartrat-Emulsion von der vierfachen Empfindlichkeit des Albuminpapieres und einer Gradation von 17 Grad des Sawyer'schen Scalenphotometers wurden mit 4,0, 1,2, 0,8, 0,4, 0,2 und 0,1 ccm einer Calciumbichromatlösung (deren Darstellung auf S. 148 beschrieben wurde) versetzt, deren Gehalt an CrO_3 10 Proc. betrug, und die damit hergestellten Papiere unter einer Anzahl vollkommen gleicher Papier-Scalenphotometer im Vergleiche mit Albuminpapier gleich lange Zeit belichtet.

Das Resultat war folgendes: Zusatz von 0,1 ccm Calciumbichromatlösung zu je 100 ccm Emulsion drückte die Empfindlichkeit auf $^1/_7$ jener von Albuminpapier herab, und die Gradation betrug nur mehr 10 bis 11 Grad; 0,4 ccm Chromatlösung pro 100 ccm Emulsion gab die Empfindlichkeit $^1/_{30}$ und 6 Grad Gradation; 4 ccm Chromatlösung drückte die Empfindlichkeit auf $^1/_{120}$ und die Gradation auf 3 Grad. In Anbetracht der enormen Wirksamkeit des Chromatzusatzes wird man sich sogar mit 0,05 ccm Chromatlösung pro 100 ccm Emulsion begnügen können, um sogen. Rembrandt-Aristopapiere zu erhalten. Statt des Calciumbichromates werden wohl auch andere Bichromate verwendbar sein.

1) Phot. Corresp. 1897.

IV. Ueberziehen von Papier mit der Aristo-Emulsion.

Das Ueberziehen von Papier mit der Aristo-Emulsion geschieht in den betreffenden Fabriken stets mittels Maschinenbetrieb; nur für Versuchszwecke eignet sich die Präparation aus freier Hand. Für den Kleinbetrieb liegen die Präparationsverhältnisse beim Aristopapier entschieden ungünstiger als beim Celloïdinpapiere, wegen des langsameren Erstarrens und Trocknens der Schicht.

Als Rohpapier dient Barytpapier von Beneke und anderen bereits (S. 146) angegebenen Fabriken.

Das Ueberziehen von Papier mit Gelatine-Emulsion zum Zwecke der Herstellung von Aristopapier geschieht beim Arbeiten in kleinerem Massstabe am besten durch

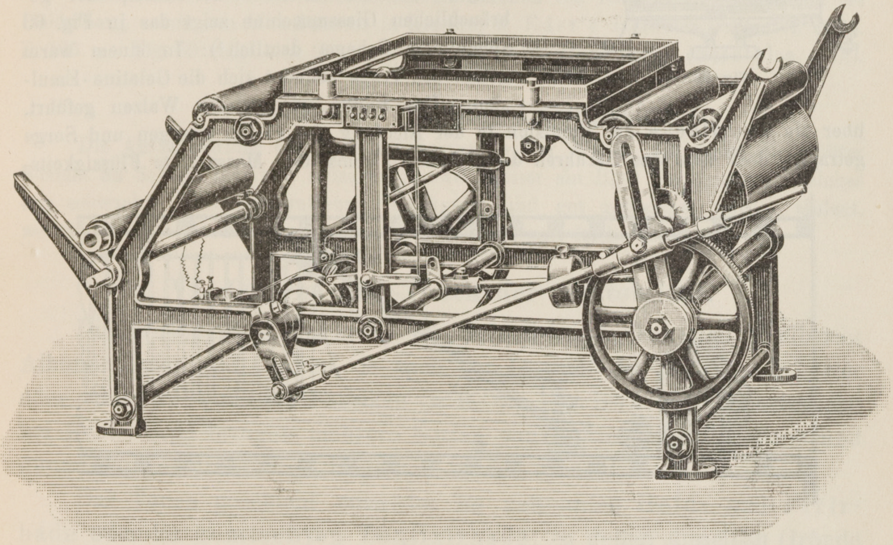


Fig. 59.

Auflegen des Papieres auf die Oberfläche der in einer Tasse befindlichen, circa 40 bis 50 Grad C. warmen Emulsionsflüssigkeit. Es ist am besten, wenn die Emulsion (nach Art der Bromsilbergelatine-Emulsion, siehe Bd. III, S. 185 und Bd. IV, S. 150) durch Leder filtrirt und dann durch einen mit Baumwolle lose verstopften Glastrichter gegossen wird, damit alle Luftblasen sorgfältig vermieden werden. Sollte die in die Tasse gegossene Emulsion dennoch einzelne Luftblasen aufweisen, so muss man diese mittels eines Stückchens Papier entfernen.

Das zu präparirende Papier wird an zwei diagonal gegenüberliegenden Ecken aufgebogen und dann auf die Oberfläche gelegt (ähnlich wie auf S. 77 beschrieben und abgebildet ist). Bemerkt man beim Abheben einzelne Luftblasen oder trocken gebliebene Stellen, so betupft man sie mittels eines in die Emulsion getauchten Haarpinsels und legt neuerdings auf die Emulsion. Hierauf zieht man das Papier über den Rand der Tasse weg auf eine daran horizontal gehaltene Glasplatte oder andere Unterlage, legt horizontal, bis die Emulsionsschicht erstarrt ist, wonach man zum Trocknen aufhängt. Weniger praktisch ist es, das befeuchtete Barytpapier auf eine

Glasplatte zu legen, die Emulsion darauf zu giessen und mittels eines Glasstabes oder dergleichen zu vertheilen; man erhält bei mangelnder Uebung auf diese Weise leicht wolkige Schichten, welche sich bei der Präparation durch Schwimmen selten einstellen. Die aufgehängten Bogen sollen, sei es mittels Schnüren oder Holzleisten, an dem oberen und unteren Rand flach gestreckt werden, damit sie sich nicht während des Trocknens rollen.

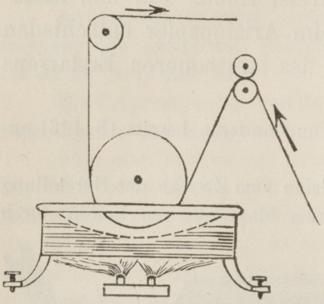


Fig. 60.

Die Maschinen zum Ueberziehen des Papieres mit der Gelatine-Emulsion sind analog jenen construirt, die im Capitel „Celloïdinpapier" erwähnt wurden; jedoch trocknen die Aristopapiere viel langsamer als die Celloïdinpapiere, weshalb die Aufhängevorrichtung viel ausgedehnter sein muss. Das Princip der gebräuchlichen Giessmaschine zeigt das in Fig. 60 abgebildete Schema deutlich[1]): In einem warm gehaltenen Troge befindet sich die Gelatine-Emulsion. Das Papier wird, durch Walzen geführt, über die Oberfläche der Emulsion in der Richtung des Pfeiles gezogen und Sorge getragen, dass stets das Berühren der Fläche in demselben Masse trotz Flüssigkeits-

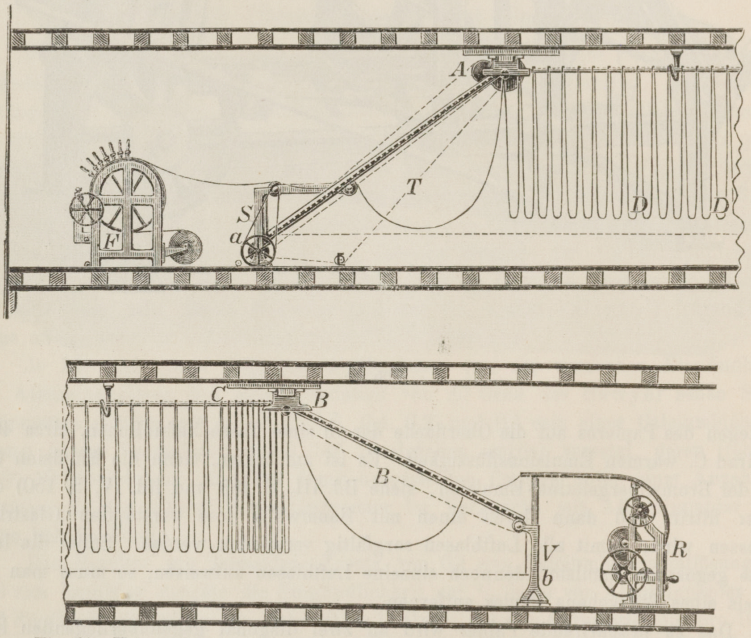


Fig. 61. Ueberziehen von Papier mit Gelatine-Emulsion und Hängevorrichtung zum Zwecke des Trocknens.

verbrauch gleichbleibe, was durch allmähliches Heben des Troges oder Senken der Führungswalze erfolgen kann.

1) Dr. H. Stiefel, Plates and Papers. London 1896 S. 104.

Das Barytpapier ist auf eine Rolle gerollt und passirt einen (in Figur 61 nicht unmittelbar ersichtlichen) Trog, welcher mit Gelatine-Emulsion gefüllt ist, über deren Oberfläche das Papier langsam geführt wird. Es gelangt nach *S*, geht über die Rolle *a* schräg aufwärts, wo es dann bei *T* eine Schlinge bildet und an Querhölzer, welche von der endlosen Kette bei *aA* mitgenommen werden, zum Aufhängen gelangt. Die untere Hälfte der Figur 61 zeigt das Ende der Giessmaschine. Anfangs, wenn die Emulsion noch nass und klebrig ist, lässt man die einzelnen Schleifen in grösserer Entfernung auf der Bahn führen, später werden sie näher zusammengeführt. Am Ende der Bahn gleiten die Stäbe auf der schiefen Ebene *BB* nach abwärts, die Holzstäbe werden mittels eines Kettenwerkes wieder zu Anfang der Maschine befördert und das trockene Papier aufgerollt (bei *R*), oder gleich in die gangbaren Formate mittels Schneidemaschinen zerschnitten. Das Trocknen des Papieres dauert 3 bis 4 Stunden.

Ueber Giessmaschinen für Gelatine-Emulsionen von Bühler in Schriesheim bei Heidelberg, sowie von Henderson in London, s. Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1894. S. 123. — Fig. 59 zeigt eine Copirmaschine für Entwicklungspapier (Stiefel a. a. O.).

V. Aufbewahrung von Aristopapier.

Die Aufbewahrung geschieht am besten in der Weise, dass man die Blätter Schicht an Schicht legt und zwischen je zwei Blätter ein Blatt Seidenpapier, welches mit schwacher Citronensäurelösung imprägnirt und gut getrocknet wurde, einlegt, worauf man die Packete in schwarzes Papier hüllt und leicht beschwert.

VI. Copiren und Tonen der Aristobilder.

Die Aristopapiere sind zwei- bis dreimal empfindlicher als gesilbertes Albuminpapier und copiren, je nach der Qualität des Fabrikates, härter oder weicher. Grössere Fabriken (z. B. die von Bühler in Schriesheim bei Heidelberg) bringen mehrere Sorten von Aristopapier (für flaue und dünne, sowie für kräftige Negative) in den Handel.

Das Tonen geschieht entweder im getrennten Gold- und Fixirbade oder im gemischten Tonfixirbade; es gelten dieselben Gründe pro und contra wie beim Celloïdinpapier (s. S. 158).

Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass die Aristobilder vor der Anwendung getrennter Goldbäder gut gewaschen werden sollen, während für gemischte Tonfixirbäder das vorhergehende Auswässern nicht erforderlich, ja bei gewissen Papiersorten nachtheilig ist, weil die Bilder keinen brillanten Farbenton im Tonfixirbade annehmen, wenn sie allzu lange gewaschen sind (vergl. Valenta, Behandlung der Auscopirpapiere. 1896).

A. Getrennte Gold- und Fixirbäder.

Die Aristobilder werden nach dem Copiren gut in mehrmals gewechseltem Wasser gewaschen (ähnlich wie Albumin- oder Celloïdinbilder, s. S. 136 und 158), dann in das Goldbad gebracht.

Für getrennte Gold- und Fixirbäder empfehlen sich insbesondere die Rhodanacetat-Goldbäder (s. S. 55) mit überschüssigem Rhodansalz, oder solche mit überschüssigem Acetat; als Beispiel letzterer Art sei das Bühler'sche Goldbad für

sein Aristopapier angeführt: Es werden 500 ccm einer dreiprocentigen wässerigen Lösung von doppelt geschmolzenem essigsauren Natron mit 100 ccm einer zweiprocentigen Rhodanammoniumlösung und 30 ccm einer einprocentigen Chlorgoldlösung allmählich vermischt und nach zwei- bis dreitägigem Stehen verwendet.

Auch sind bei manchen Aristopapiersorten Rhodanbäder mit Alaun und Ammoniumcarbonat gut wirksam [1]), z. B. eine Lösung von 800 ccm Wasser, 15 g Rhodanammonium, 15 g Alaun und 1 g Ammoniumcarbonat, wozu man vor dem Gebrauche 400 ccm einer Lösung von 1 g Chlorgold in 600 ccm Wasser beimischt (Peltzer's Tonbad). Manche Papiere geben mit Rhodanbädern, welche eine minimale Menge eines Fixirnatronzusatzes enthalten, angenehme, braune Photographietöne, andere arbeiten wieder mit reinen Rhodangoldbädern am besten, jedoch soll die Rhodanlösung nicht zu concentrirt sein, weil sie sonst die Gelatineschicht schon in Kälte auflöst [2]).

Auch sind für Aristopapiere das Kreidegoldbad (s. S. 139), das Borax- oder Phosphatgoldbad verwendbar (s. S. 51), was natürlich, je nach der Qualität und Fabrikationsweise des Aristopapieres, gewissen Schwankungen in der Wirkung unterworfen ist.

Das essigsaure Natrongoldbad gibt mehr braune, das Rhodanbad mehr bläuliche Töne.

Man beachte, dass das Fortschreiten der Tonung im durchfallenden Lichte zu controliren ist.

Der Tonungsprocess kann (bei getrennten Gold- und Fixirbädern) sofort durch Einlegen der Copien in eine Kochsalzlösung (z. B. dreiprocentig) zum Stillstande gebracht werden, was beim Vergolden grösserer Auflagen von Nutzen ist.

B. Gemischte Tonfixirbäder.

Die entweder nicht gewaschenen oder (zum Zwecke der Verhütung von Flocken) nur kurze Zeit in das Wasser getauchten Aristobilder kommen sofort ins gemischte Tonfixirbad.

Sehr gut für violettschwarze Töne wirken auch die Tonfixirbäder (Valenta's Bad S. 59, dann Lumière's Bad S. 60, sowie Stolze's Bad S. 60, Fussnote).

Wenn bei warmer Witterung das Tonen rasch verläuft, so hält das Fixiren damit nicht gleichen Schritt, bleibt unvollkommen, und die Bilder vergilben rasch. — Es ist deshalb empfehlenswerth, in zweifelhaften Fällen ein gewöhnliches zehnprocentiges Fixirnatronbad (während 10 Minuten) folgen zu lassen; womit die genannte Gefahr gründlich vermieden wird.

In das Tonfixirbad werden die Aristocopien entweder ungewaschen oder kurz gewaschen gebracht. Sie nehmen anfangs eine gelbbraune, später braune bis violettschwarze Farbe an.

---

1) Z. B. Rhodangoldbäder, welche pro Liter $^1/_2$ g Fixirnatron enthalten.

2) Verwendet man Rhodangoldbäder, so ist es bei manchen Handelssorten von Aristopapier nothwendig, die Copien zuvor in zwei- bis dreimal gewechseltem Wasser zu waschen, dann während 10 Minuten in einer Alaunlösung (zwei- bis dreiprocentig) zu baden, wonach man gründlich wäscht und das Rhodan- oder Rhodanacetatbad anwendet. Bei genügend harter Gelatineschicht (wie sie die meisten deutschen Fabrikate zeigen) ist diese Alaungerbung vor dem Vergolden aber überflüssig.

Die Temperatur des Tonfixirbades soll nicht mehr als 12 bis 15 Grad C. betragen; in wärmeren Bädern wird die Gelatineschicht weich, und die Töne leiden, namentlich in den Weissen; zu kalte Bäder wirken sehr langsam.

Dem Tonfixirbad für Aristocopien wird häufig Alaun zugesetzt (z. B. 7 bis 8 g pro Liter), um die Gelatineschicht zu härten.

Man verbraucht durchschnittlich 300 ccm Tonfixirbad für einen Bogen Aristopapier (50×60 cm).

Das Platintonbad (z. B.: 1 g Kaliumplatinchlorür, 8 g Citronensäure, 8 g Kochsalz, 1 bis $1^1/_2$ Liter Wasser oder andere kalt anzuwendende Platinbäder, s. S. 61 und 63) gibt auf den meisten Aristocopien, welche zuvor einige Minuten gewaschen werden müssen, sepiabraune Töne. Lässt man die Copien darin braun werden und bringt sie dann in ein gemischtes Tonfixirbad (vergl. S. 59), so erhält man schwarze Töne.

C. Das Fixiren.

Als Fixirbad dient eine Lösung von 10 bis 15 Thl. Fixirnatron in 100 Thl. Wasser (Einwirkung 10 Minuten), hierauf wird bestens durch mehrere Stunden in Wasser gewaschen, wobei man beachte, dass dasselbe nicht zu warm ist (Gefahr des Auflösens der Gelatineschicht, besonders bei allzulangem Waschen); dann wird ein Härtungsbad von 50 Thl. Alaun in 1000 Thl. Wasser während einer Badezeit von 10 bis 15 Minuten angewendet und wieder mehrere Stunden lang gewaschen.

Auch wird als Fixirbad für Aristopapier von der Eastman-Comp. in London ein Gemisch von 90 Thl. Fixirnatron, 45 Thl. Natriumsulfit und 600 Thl. Wasser empfohlen.

Zum Fixiren ist auch das Alaunfixirbad (wie man es für Bromsilbergelatine regulär verwendet) in jenen Fällen zu empfehlen, wo in heissem Klima die Gefahr des Aufweichens der Gelatineschicht droht, oder ein natriumsulfithaltiges Alaunfixirbad (s. S. 159).

D. Waschen, Trocknen und Aufkleben der Aristobilder.

Während des Waschens ist die Schicht leicht verletzlich und erhält erst nach dem Trocknen ihre wirkliche Widerstandsfähigkeit.

Das Trocknen durch Aufhängen an Klammern ist das beste Mittel, um die Bilder nicht zu beschädigen und das Ankleben von Staubtheilchen oder Papierfasern zu vermeiden.

Zum Waschen der Bilder genügt einstündiges Waschen in stark fliessendem Wasser, besser ist jedoch mehrstündiges Waschen; oder man wäscht in acht- bis zehnmal gewechseltem stehenden Wasser in viertelstündigen Pausen (s. S. 87). Sollte die Oberfläche der Bilder mit Kalkschlamm bedeckt sein, so kann man ihn mit nassem Rehleder abwischen.

Mitunter wird nach dem letzten Waschwasser ein Bad von 100 Thl. Wasser und 25 Thl. rectificirtem Spiritus während einiger Minuten für die Aristocopien angewendet, wodurch die Schicht viel widerstandsfähiger wird, so dass man mit den Bildern wie

mit Albuminbildern hantiren kann (namentlich beim sofortigen Aufziehen ohne vorheriges Trocknen).

Empfehlenswerth ist ein Härtungsbad von Alaun, Chromalaun, Formalin u. s. w. nach dem Fixirbade; bevor man die Copien ins Alaunbad bringt, müssen sie jedoch ziemlich gut gewässert werden, denn hängt ihnen noch Fixirbad an, bevor sie ins Alaunbad kommen, so leiden die Weissen (Schwefeltonung).

Um die alaunirten Aristocopien aufzukleben, legt man sie (nach erfolgtem Trocknen) neuerdings während 10 bis 20 Minuten in Wasser, presst zwischen Fliesspapier das überflüssige Wasser ab, legt dieselben noch feucht über einander und schneidet sie mit der Scheere zu, oder schneidet die trockenen Copien sofort mit dem Messer zu und feuchtet sie erst vor dem Aufkleben.

Genügend widerstandsfähige (besonders gegerbte oder in Alkohol gehärtete) Aristobilder können in noch feuchtem Zustande mit der Scheere beschnitten und mit Stärkekleister feucht auf Carton aufgeklebt werden. Man bediene sich zum Abheben der Bilder (nach dem Kleistern) eines Federmessers und hüte sich vor Verletzung der Bildschicht. Nach dem Aufheben werden die Bilder mit feuchtem Pergamentpapier aufgedrückt und mit einem nassen Schwämmchen an den Rändern übergangen (Vorsicht vor Papierfasern, Staub u. s. w., welcher an der gelatinirten Fläche festkleben würde)

Aristopapier gibt, auf Spiegelglas aufgequetscht, Hochglanzbilder, auf mattes Glas gepresst aber matte Copien (s. unten).

Aristobilder mit Hochglanz erhält man durch Aufquetschen der aus dem letzten Waschwasser kommenden Copien oder besser solcher, welche zuvor getrocknet und dann neuerdings in Wasser gefeuchtet wurden, auf eine mit dünner Wachsschicht (oder Walrath oder Ceresin) überzogenen, oder mit Ochsengalle abgeriebenen Spiegelglasplatte. Man löst 1 g weisses Wachs in 50 ccm Aether oder Benzin auf, breitet einige Tropfen der Lösung mittels eines Leinenbäuschchens auf der Glasplatte aus, polirt mit Putzleder ab, wobei man darauf achtet, dass die Putzstreifen verschwinden, jedoch eine Spur Wachs am Glase bleibt. Dann legt man das tropfnasse Bild mit der Schichtseite auf, legt nasses Pergamentpapier oder Wachsleinwand auf, drückt mit der Hand oder einem Quetscher (s. Pigmentverfahren) blasenfrei auf und lässt trocknen. Sobald die Bilder trocken sind, springen sie von selbst ab oder sind mit leichter Mühe abzuziehen.

Aufziehen der Hochglanz-Aristobilder. Die durch Aufquetschen auf Spiegelglas mit Hochglanz hergestellten Aristobilder lassen sich nur mit besonderen Vorsichtsmassregeln auf Carton kleben, weil die Oberfläche durch Berührung mit Feuchtigkeit den Hochglanz verliert.

Man klebt entweder die trocken abgezogenen Hochglanzbilder an den Rändern mit dickem Klebegummi oder flüssigem Leim (s. unten) auf und legt sie über Nacht unter Druck; man bemerkt jedoch häufig die Marken der Klebstelle. Oder man geht folgendermassen vor: Während die Aristocopie auf dem gewachsten Glase hängt und halb trocken geworden ist, überklebt man sie auf der Rückseite (z. B. mittels Kleister) mit festem weissen Papier und streicht sehr dünnen, reinen Kölnerleim auf. Wenn die Copie völlig trocken ist, löst man sie vom Glase ab, schneidet trocken zu und zieht auf den zuvor mit einem Schwamm befeuchteten Carton unter dem Drucke einer Satinirmaschine auf. Uebrigens bietet die Hinterklebung mit festem weissen Papier so viel Schutz vor dem Durchschlagen der Feuchtigkeit, dass man auch die abgelösten Bilder durch Bestreichen ihrer Rückseite mit Klebmittel auf Carton kleben kann.

Matte Oberfläche erzielt man durch Trocknenlassen auf feinstem Mattglase, das man mit einer Wachslösung (100 Thl. Benzin und 3 Thl. weisses Wachs) eingerieben hat. Die Bilder müssen recht nass aufgequetscht werden.

Hochglanz-Aristobilder werden in der Regel nicht mehr satinirt, sondern nur diejenigen Glanzcopien, welche frei an der Luft getrocknet wurden.

Aristobilder können, falls sie trocken sind, ohne weitere Vorbehandlung in der Heiss-Satinirmaschine satinirt werden.

Das Satiniren der glänzenden Aristobilder zwischen mässig heissen Walzen kann ohne weiteres erfolgen; sollen Satinirmaschinen ohne Doppelwalzen benutzt werden, so bestreicht man die Oberfläche mit gewöhnlicher Olivenseife [mittels eines Flanellstückes, auf welches trockene Seife aufgerieben war[1])].

E. Opalinbilder.

Quetscht man ein Aristobild[2]) nach dem Fixiren und Waschen unter Wasser auf Spiegelglas, so klebt es nach dem Trocknen fest, derartige Glasbilder nennt man „Opalinbilder“.

VII. Fehler beim Verarbeiten von Aristopapier.

Von den am häufigsten auftretenden Fehlern sei erwähnt:

1. Ungleiches Tonen (das Papier ist ungleich feucht geworden, sei es im Copirrahmen oder zuvor; oder die Bilder klebten während des Waschens vor dem Vergolden zusammen).

2. Gelbliche Drucke mit grünlichen Halbtönen (altes, erschöpftes Tonfixirbad; zu warmes Tonfixirbad, welches dann auf circa 10 Grad C. abzukühlen ist).

3. Fleckiges, schlechtes Tonen mit getrenntem Goldbade (Verunreinigung desselben mit Spuren von Fixirnatron).

4. Ankleben der Drucke beim Aufquetschen auf Glas, so dass sie sich nicht mehr ablösen lassen (mangelhaftes Gerben mit Alaun, besonders nach Rhodanbädern, welche die Gelatine erweichen); man gerbe die Copien mit Alaun, wasche sie nicht länger als 1 Stunde in kaltem, fliessendem Wasser. — Auch kann die Platte schlecht geputzt gewesen sein

5. Weissglänzende Flecken bei Mattdrucken, welche auf Mattglas gequetscht waren (das Glas war zu grob mattirt).

6. Ankleben der Bilder beim Satiniren (die Copien waren noch feucht; schlechtes Trocknen, zu langes Waschen, Unterlassung der Gerbung, zu grosse Hitze der Satinirmaschine, zu wässerige Seife sind die Ursache).

7. Flecken an Bildern (Fingergriffe, fettige oder mit Fixirnatron verunreinigte Stellen).

---

1) Es kann hierzu auch alkoholische Seifenlösung dienen: Man löst 20 g geschabte gewöhnliche Kernseife und 10 g venetianische Seife oder Glycerinseife in etwas heissem Wasser und fügt sie zu 1 Liter Weingeist. Man streicht mit einem Baumwollbäuschchen etwas von der filtrirten Lösung auf das Bild und satinirt heiss, sobald der Alkohol verdunstet ist.

2) Es darf für diesen Zweck weder mit Alaun noch sonst irgendwie gegerbt sein.

DREIZEHNTES CAPITEL.

PFLANZENEIWEISS-PAPIER. — PROTALBINPAPIER.

Die Aufmerksamkeit, welche gegenwärtig der Fabrikation von Copirpapieren zugewendet wird, hält nicht bei den alten, bekannten Bindemitteln für die empfindliche Schicht (Albumin, Arrow-root, Gelatine, Collodion u. s. w.), sondern erstreckt sich auf Ermittelung neuer colloïdaler Substanzen, in der Erwartung, dass die lichtempfindlichen Silberpräparate häufig ihre Eigenschaften zu ihren Gunsten ändern, wenn sie anderen Substanzen einverleibt sind. In der That bringt die Aenderung des Bindemittels neue Typen von photographischen Papieren mit sich, welche eine besondere Charakteristik haben, wie man ja von den Albuminpapieren, Celloïdin- und Aristopapieren weiss.

Dr. M. Jolles und Dr. Leon Lilienfeld in Wien suchten nach eiweissartigen Körpern, um sie dem Copirprocess dienstbar zu machen und verwertheten Substanzen von der grossen Körperklasse der Proteïde. Unter diesem Namen versteht man Körper, in welchen das Eiweiss an Atomcomplexe anderer Gattung gebunden ist. Diese dem Eiweiss anhaftende Atomgruppe nennt man „prosthetische Gruppe". Je nach ihrem chemischen Charakter zerfallen die Proteïde in Chromoproteïde (Blutfarbstoffe), in denen die prosthetische Gruppe ein Farbstoff ist; in Glykoproteïde, die ein Kohlehydrat als prosthetische Gruppe enthalten, und Nucleoproteïde, deren prosthetische Gruppe eine phosphorhaltige Säure, die sogen. Nucleïnsäure, ist. Die chemische Beschaffenheit der Nucleïnsäure bedingt eine Eintheilung der Nucleoproteïde in zwei Untergruppen: die echten Nucleoproteïde und die Paranucleoproteïde. Die ersteren liefern beim Erkalten mit Mineralsäuren als Spaltungsproduct die sogen. Alloxurbasen, die letzteren liefern sie nicht. Zu den Nucleoproteïden gehören die von Dr. Lilienfeld entdeckten und im Thierreiche sehr verbreiteten Nucleohistone (Lilienfeld: „Zur Chemie der Leukocyten", Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XVIII, S. 473), das Nucleoproteïd der Hefe u. s. w. Zu den Paranucleproteïden oder, wie Hammerstein (Lehrbuch der physiologischen Chemie 1895) sie

nennt: „Nucleoalbuminen“, gehört das Legumin der Erbsen und Bohnen, das Caseïn der Milch, das Ichthulin des Fischrogens.

Mit derartigen Proteïden der Getreidesorten (besonders von Mais) gelang es Dr. Jolles und Lilienfeld (1897) gute, brauchbare Emulsionspapiere herzustellen, welchen sie bessere Eigenschaften als den mit Gelatine, Eiweiss oder Collodion hergestellten Papieren beilegen[1]).

Das hier in Betracht kommende Maisproteïd ist in starkem Alkohol löslich, nicht aber in Aether und Wasser. Die alkoholische Lösung lässt sich klar mit Silbernitrat mischen, ohne einen Niederschlag zu geben (Unterschied vom Eieralbumin); die Lösung trocknet zu einem durchsichtigen, biegsamen Häutchen ein, welches sehr widerstandsfähig gegen mechanische Verletzung ist. Während Eieralbumin keine Chlorsilber-Copir-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat gibt, denn die Masse coagulirt mit letzterem, ist dies mit dem genannten Proteïd möglich.

Die Type der Copir-Emulsion ist dieselbe, wie bei der Collodion-Emulsion für Celloïdinpapier. Jedoch ist die Behandlung eine andere, indem das Verhalten gegen Goldbäder ein specifisches ist.

Das von der Fabrik Dr. Jolles und Lilienfeld erzeugte Protalbinpapier steht an Empfindlichkeit, sowie bezüglich der Gradation, zwischen Albumin- und Cellloïdinpapier; ähnelt aber mehr dem Albuminpapier, hat aber vor diesem die grössere Beständigkeit der Copien voraus, namentlich ist es dem Vergilben nicht so wie Albuminpapier ausgesetzt; dies hat vielleicht seinen Grund darin, dass die Bindeschicht frei von Schwefel ist, oder weil vielleicht die Emulsionsschicht andere Reductionserscheinungen im Lichte äussert.

Alkalische Goldbäder sind für Protalbinpapier nicht verwendbar, weil Alkalien die Schicht angreifen, schlüpfrig machen und unegales Tonen verursachen.

Sehr gut geeignet ist Bühler's Rhodanürgoldbad (s. S. 56), ferner das einfache Rhodangoldbad (S. 54); ferner sind bleihaltige Tonfixirbäder (S. 59) gut verwendbar, namentlich, wenn man sie mit etwas Kreidepulver schüttelt und dadurch von jeder freien Säure befreit. Auch das gewöhnliche Natriumacetat-Goldbad (S. 51) gibt gute Resultate, wenn man es mit ganz wenig Kreidepulver versetzt und auch die Chlorgoldlösung zuvor mit Kreide neutralisirt (S. 44, Fussnote); es wird in diesem Falle krystallisirtes Natriumacetat verwendet, die Chlorgoldlösung in oben (S. 51) angegebenem Verhältnisse zugesetzt, etwas Kreide beigemischt, welche die Reaction allmählich schwach alkalisch macht. Dann wird das Bad filtrirt und verwendet. — Fixirt wird wie gewöhnlich.

Das Protalbinpapier trocknet mit gutem Glanz (etwas stärker als Doppel-Albuminpapier) an, lässt sich gut satiniren, ist gegen Feuchtigkeit völlig widerstandsfähig, wird nach dem Trocknen von Alkohol kaum, von Alkohol-Aether nicht angegriffen, ist nicht spröde und widersteht gegen mechanische Verletzungen (Scheuern u. s. w.) viel besser als Albuminpapier.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1897, S. 515; Phot. Corresp. 1897.

VIERZEHNTES CAPITEL.

DAS FERTIGMACHEN DER COPIEN.

I. Die gebräuchlichen Formate der Papierbilder.

In der photographischen Praxis haben sich gewisse Formate eingebürgert, welche vom Publikum immer wieder bestellt werden. Dieselben sind nicht überall genau die gleichen, sondern schwanken innerhalb gewisser Grenzen.

Kleines Mignon-Format.

Bild:	Carton:
38 × 52 mm,	42 × 67 mm,
oder 36 × 70 mm.	40 × 78 mm.

Stereoskop-Format.

Bild:	Carton:
75 × 80 mm.	88 × 190 mm.

Visit-Format.

Bild:	Carton:
54 × 92 mm,	62 × 101 mm,
oder 56 × 94 mm.	oder 65 × 105 mm.

Cabinet-Format (Album-Karte).

Bild:	Carton:
100 × 140 mm.	108 × 166 mm,
	110 × 170 mm.

Oblong- oder Promenaden-Format.

Bild:	Carton:
93 × 200 mm.	105 × 210 mm.

Boudoir-Format.

Bild:	Carton:
123 × 190 mm.	135 × 220 mm.

Salon- oder Imperial-Format.

Bild:	Carton:
160 × 217 mm,	190 × 330 mm,
oder 185 × 300 mm.	oder 190 × 330 mm.

Paneel-Format.

Bild:	Carton:
166 × 300 mm.	190 × 330 mm.

Ferrotypen.

Gem.-Bilder:	Victoria-Bilder:
20 × 23 mm.	38 × 48 mm.

Ausser diesen Formaten kamen verschiedene Modeformate in Verwendung, verschwanden wieder und machten anderen Platz, z. B. sogen. „Muschelformat“, bei welchem das Bild schief im Carton sitzt, in der Richtung der Diagonale[1]). Ausserdem finden ganz kleine „Briefmarken-Porträts“ viele Verbreitung, und es tauchen sogen. „Relief-Photographien“ auf, bei welchen der Kopf und die Figur einer gewöhnlichen, auf Carton aufgespannten Photographie in schwachem Relief erhaben gepresst werden.

Zerschneiden der Papiere und Beschneiden der Copien.

Das Beschneiden der Copien geschieht entweder in trockenem oder nassem Zustande, und zwar mittels eines scharfen Messers auf einer

1) Phot. Corresp. 1885. S. 300.

Holz-, Glas- oder Zinkplatte (meistens für trockene Papiere) oder mittels eines sogen. Stahltrimmers. Dieser ist ein kleines, scharfes Stahlrädchen, das nach allen Richtungen beweglich in einer hölzernen Handhabe befestigt ist (s. Ergänzungsband zu Eder's Handbuch d. Phot. „Atelier und Laborat. d. Photogr." 1893. S. 156).

Nasse Copien werden fast immer, trockene häufig mittels einer Scheere beschnitten. Um genau das verlangte Format einhalten und den wegzuschneidenden Rand richtig beobachten zu können, legt man auf die Copien Glasschablonen (dickes Spiegelglas), an welche namentlich die feuchten Copien leicht angepresst und mittels Scheere oder mit dem Messer (in diesem Falle am besten trocken) beschnitten werden.

Das Zerschneiden der in Bogen (s. S. 101) in den Handel kommenden photographischen Papiere geschieht in der Regel mit dem Messer, wobei die Papiere zuerst gefaltet werden. Dies wurde bereits im Ergänzungsbande zu Eder's Handbuch d. Phot. „Atelier u. Laborat. d. Phot." (1893. S. 155) genau beschrieben. — Man beachte namentlich beim Albuminpapier, dass die Dehnungsverhältnisse in Länge und Breite des Bogens verschieden sind und ein Porträt, dessen Form in die Quere verzogen wird, in der Regel die Aehnlichkeit stärker beeinträchtigt als ein Verziehen in die Länge; dies ändert sich übrigens mit dem Charakter des Originals.

Celloïdin- und Aristopapiere kommen in der Regel in gangbare Formate zerschnitten in den Handel (s. S. 156), und zwar entsprechend den üblichen Trockenplattenformaten (9×12, 13×18, 18×24 cm u. s. w.).

Zum Zerschneiden der Cartons dienen Stahlmesser oder Schneidemaschinen.

Was die Cartons selbst anbelangt, so unterscheidet man sogen. „Glanzcartons", welche mit einer Kreideleimschicht nach Art des Glanzpapieres bestrichen sind und Naturcartons ohne derartigen Ueberzug. Erstere sind gegen Wasser viel empfindlicher als letztere, und man hat deshalb die Schicht der Glanzcartons mittels Alaun oder Chromalaun zu härten versucht (sogen. „waschbare" Cartons), ohne dass diese Methode bis jetzt grössere Verbreitung gefunden hätte.

Zum sogen. Aufziehen von ungekleisterten Bildern (s. S. 172) kommen auch besondere Cartons („adhesive mounts" in England genannt) in den Handel, welche mit einer Traganthlösung oder dergl. präparirt sind[1]) und an welchen die befeuchteten Papiere beim blossen Aufdrücken haften bleiben.

Am meisten kommen Cartons von wenig lebhaften Farben in Verwendung. Schwarze Cartons sind bedenklich, weil oft schädliche Theer-

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1888. S. 413.

farben hierfür verwendet werden, welche der Haltbarkeit des Bildes abträglich sind; ferner leiden bei dünneren Papiercopien die Weissen zufolge der schwarzen Unterlage.

II. Das Aufkleben der Bilder.

Das Aufkleben (Aufziehen) der Papierbilder auf Carton geschieht in der Regel mittels frisch gekochten Stärkekleisters.

Man stellt guten Stärkekleister her, indem man 20 g fein gepulverte Weizenstärke mit 10 bis 20 ccm Wasser anrührt und diesen Brei in 250 ccm siedendes Wasser langsam unter Umrühren einträgt. Es entsteht ein durchsichtiger Kleister; ist er durch den Gehalt von unverkleisterter Stärke trübe, so kocht man den Kleister noch einige Minuten. Man rührt ihn tüchtig um, seiht ihn durch Mousselin oder drückt ihn durch Leinen.

Der Kleister soll stets in frischem Zustande verwendet werden [1]), alter, sauer gewordener Kleister zerstört mit der Zeit die Silbercopien, indem sie vergilben; dies gilt für Albuminbilder u. s. w., insbesondere aber leiden schlecht (in alten Tonfixirbädern) getonte Celloïdin- und Aristobilder.

Der Kleister wird mittels eines Borstenpinsels auf die Rückseite der Papiere [2]) gestrichen, diese auf den Carton gelegt, ein Blatt Papier darüber und mittels der flachen Hand, eines Leinwandballens oder eines Holzlineals angepresst.

Andere Klebemittel, wie Gelatine, Gummi, Dextrin, Gemisch von Gelatine und Stärke, wurden oft empfohlen und sind gleichfalls gut brauchbar. Allerdings werden solche Klebemittel mehr von Amateuren als von Fachphotographen gebraucht und sind Gegenstand eines grossen Consumes in den Handlungen photographischer Utensilien.

Dextrin gibt mit Alaun und Zucker ein gutes Klebemittel. Man löst 60 bis 90 g Dextrin, 4 g gepulverten Alaun, 15 g Zucker, 120 ccm Wasser nebst 6 ccm Carbolsäurelösung (1:10) oder an Stelle letzterer ebensoviel Thymol-Lösung (für Celloïdin- oder Aristobilder).

Zum Aufkleben von Hochglanzbildern auf Aristopapier benutzt man eine Gelatinelösung, welche nicht durch Papier schlägt. Nämlich: 100 g Gelatine werden in kaltem Wasser aufgeweicht, dieses abgegossen und die Gelatine im Wasser-

1) Zusatz von einigen Tropfen wässeriger Carbolsäurelösung (1:10) oder Thymol bewirken grössere Haltbarkeit, jedoch stört der Geruch dieser Mittel. Salicylsäure wurde gleichfalls empfohlen, aber wegen ihrer sauren Reaction von anderer Seite für bedenklich gehalten.

2) Am leichtesten lassen sich halbfeuchte Papiere aufkleben. Völlig trockene Papiere haften weniger gut und stehen nach dem Trocknen namentlich an den Rändern in die Höhe. Man pflegt deshalb trockene Copien vor dem Bestreichen mit Kleister für kurze Zeit in reines Wasser zu legen und zwischen Fliesspapier abzutrocknen.

bade geschmolzen. Dann fügt man 50 ccm Glycerin, 150 ccm Alkohol und 20 Tropfen Carbolsäure zu. Die Gelatinelösung darf bei der Verwendung nicht gestockt sein, sondern soll soweit gelinde erwärmt werden, dass sie eben dickflüssig wird. — Oder man lässt 50 g Gelatine oder Kölnerleim in 150 ccm Wasser quellen, schmilzt im Wasserbade und fügt 5 ccm Amylalkohol hinzu. Chloral-Leim. Man lässt 40 g weiche Gelatine in 120 ccm Wasser quellen, versetzt mit 20 g Chloralhydrat, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und lässt erkalten. Das resultirende Product ist in kaltem Zustande flüssig, schlägt nicht durch Papier, eignet sich auch zum Aufkleben von Hochglanzbildern und besitzt grosse Klebekraft (vergl. Valenta, Behandlung der Auscopirpapiere. 1896).

Um die Bilder in der richtigen Lage auf den Carton zu bringen, legt man ein grosses starkes Papier mit Hilfslinien darunter. Auf dieses ist die Grösse des Cartons mit vier über die Ecken verlängerten Linien vorgezeichnet; man kann nun den Carton leicht genau darauflegen Ausserdem zieht man vier andere Linien auf dem Papier, welche den verlängerten Seitenlinien des Bildes entsprechen und zugleich seine Lage

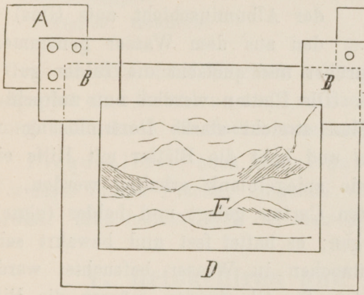


Fig. 62. Aufkleben der Bilder.

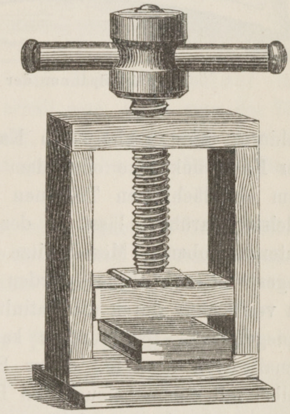


Fig. 63. Bilderpresse.

zum Carton angeben. Trotzdem diese Linien ziemlich weit vom Innern des Cartons abstehen, kann man doch die richtige Lage des Bildes sehr sicher abschätzen[1]).

Starnes gab folgende Hilfsvorrichtung an[2]): Man schneidet aus starkem Carton vier Stücke *AA* und *BB* von der in Fig. 62 angedeuteten Form aus und befestigt erstere (*AA*) auf ein Reissbrett in solcher Lage, dass der zu verwendende Carton gerade zwischen die ausgeschnittenen Ecken hineinpasst. Auf die Cartonstücke werden nun jene Stücke *BB* befestigt, und man lässt diese so weit vorstehen, dass das Bild *ED*, wenn es mit zwei Ecken in die Ausschnitte gelegt wird, genau die richtige Stelle auf dem Carton einnimmt.

Die aufgezogenen Bilder kann man frei trocknen lassen. Presst man sie in halbtrockenem Zustande zwischen Brettern oder in einer kleinen Schraubenpresse nach Fig. 63 (nach Art der Serviettenpressen), so legen sie sich flach.

Die Bilder werfen sich nach dem Trocknen, d. h. sie krümmen sich nach der Bildseite. Spannt man sie (mit der Albuminschicht nach aussen) noch feucht in

1) Stolze, Phot. Wochenbl. 1885. S. 391.

2) Phot. News. 1885. S. 706; Pizzighelli, Phot. f. Touristen. 1886. S. 355.

einen Rahmen, so dass der Carton in die entgegengesetzte Richtung gedrängt wird (s. Fig. 64), so kann man dem vorbeugen.

Da das Werfen der Bilder besonders dann eintritt, wenn das feuchte Albuminpapier auf den trockenen Carton gespannt wird, so kann man diesem Uebelstande leicht vorbeugen. Man befeuchtet die Cartons vor der Verwendung beiderseits mit einem Schwamm, beschwert sie flach und lässt sie eine Stunde lang liegen. Die Feuchtigkeit zieht sich in die Masse, und die aufgezogenen Bilder trocknen dann gleichmässig und ohne sich zu werfen, an.

Das „trockene Aufziehen auf Carton“ mit der Satinirmaschine geht wesentlich langsamer vor sich als das übliche feuchte Aufziehen mit Kleister. Es hat besonders dann einen Werth, wenn man Gelatine-Emulsionspapiere u. s. w. auf Carton spannen will, ohne den Glanz zu vermindern (s. S. 172). Auch gewöhnliche Albumindrucke erhalten dadurch hohen spiegelartigen Glanz. Man putzt fehlerfreie Spiegelplatten und belegt sie möglichst dicht (mit der Albuminschicht aufs Glas) mit den aus dem Wasser genommenen Bildern; dann breitet man Kautschukstoff darüber und quetscht die Bilder gut mit der Kautschukwalze oder dem Quetscher fest. Die Platten werden nun aufrecht bis zum oberflächlichen Trocknen hingestellt. Man streicht starke Dextrinlösung oder Kleister darüber, lässt an der Luft trocknen und hebt die Blätter mit Hilfe einer untergeschobenen Messerspitze ab, wonach sie spiegelblank erhalten werden. Die zugeschnittenen Bilder werden auf befeuchteten Carton gelegt und beides (ohne sie zu verrücken) durch die Satinirmaschine gezogen; es haftet fest und bewahrt seinen Spiegelglanz. Naturcarton kann durch Eintauchen in Wasser befeuchtet werden; Emailcarton wird mit einem Schwamm benetzt; für Glacécarton müssen die Bilder selbst mit einem befeuchteten Pinsel bestrichen werden[1].

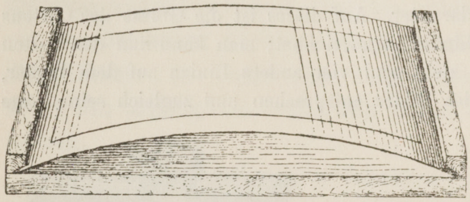


Fig. 64. Spannen der Bilder.

Aufziehen und Einpressen auf Kupferdruckpapier und Carton. Um Kupferdrucke (Heliogravuren) zu imitiren, kann man die Copien mit Hilfe einer Kupferdruckpresse oder starken Satinirmaschine auf Carton u. s. w. aufziehen und durch Auflegen einer Zinkplatte mit eingepresstem Rand versehen; dies ist besonders bei Matt-Celloïdin (Platingold-Tonung) beliebt. Die Arbeit geschieht in der Manier des Kupferdruckes.

III. Das Satiniren der aufgezogenen Bilder.

Die auf Carton aufgezogenen Bilder müssen geglättet oder satinirt werden, wodurch ihr Aussehen wesentlich gewinnt. Dies geschieht mittels der Satinirmaschine. Dieselbe besteht aus zwei Stahlwalzen, welche durch die Stellschrauben aneinander gerückt werden können. Sie werden durch eine Kurbel in Bewegung gesetzt, und dann wird eine polirte Stahlplatte, auf welche das Bild gelegt wird, hindurchgezogen, oder eine der Walzen selbst ist polirt und besorgt das Glätten.

In neuerer Zeit sind Heiss-Satinirmaschinen sehr beliebt geworden, bei welchen die Bilder über eine erhitzte polirte schmale Stahlplatte oder über eine erhitzte polirte Hohlwalze gepresst werden, wodurch sie einen sehr hohen Glanz erhalten, der das Wachsen und Emailliren fast überflüssig macht (s. Ergänzungsband a. a. O. S. 158).

---

1) Dr. Stolze, Phot. Wochenbl. 1886. S. 235.

IV. Bombée- oder Caméebilder.

Bombée- oder Caméebilder sind oval copirte, medaillonartige Porträts, welche mittels Pressen erhaben geprägt werden. Diese Bildform war zu Beginn der siebziger Jahre besonders gebräuchlich. Die Bilder werden mit Gelatine (nebst etwas Glycerin) „emaillirt" und in Hohlform von Fig. 65 und dann in eine hölzerne Schraubenpresse (s. S. 179) gebracht; besser sind eiserne Pressen (Fig. 66) mit entsprechenden Schablonen.

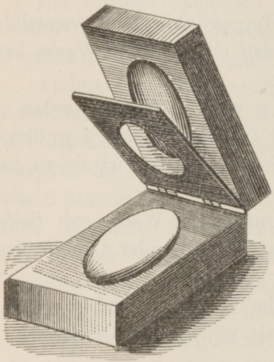


Fig. 65. Hohlform.

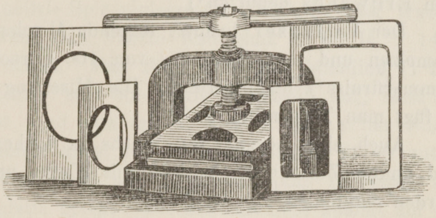


Fig. 66. Eiserne Schraubenpresse.

Camée- oder Medaillonbilder mit mattem Rand erhält man, wenn man das Bild im Oval druckt, einen Tonrand anbringt und gelatinirt. Dann schneidet man aus Sandpapier eine Schablone aus, so dass nur der Rand (nicht aber das Bild) bedeckt ist und zieht durch die Satinirmaschine[1]).

Plaquebilder, auch Majolikabilder genannt, sind vignettirte Cabinetbilder auf weisser runder Fläche, umgeben von grauem Rand; sie sind tellerartig vertieft gepresst. Man bedient sich der Caméepresse und eigener Hohlformen.

V. Retouchiren und Poliren der Papierbilder.

Die positiven Papierbilder werden in der Regel retouchirt, um kleine Fehler (Punkte u. s. w.) zu verbessern. Man bedient sich der Wasserfarben (mit starkem Gummi- oder Eiweissgehalt), Anilinfarben, oder auch des Bleistiftes, sowie der Tusche und der Kreide. Wenn man die betreffende Stelle mit gepulverter Ossa Sepia matt schleift oder Retouchiressenz[2]) auf Albuminpapier aufträgt, greifen flüssige Farben gut an.

Jean Baptiste Germeuil-Bonmaud in Paris liess im Jahre 1878 ein Verfahren zur Herstellung colorirter Bilder patentiren, welches darin besteht, dass man zuerst auf gesilbertem Albuminpapier einen schwachen Abdruck macht und fixirt, ihn mit Aquarellfarben und Gummi colorirt, neuerdings mit gesalzenem Eiweiss überzieht, silbert und das Bild abermals unter demselben Negativ dem Lichte aussetzt. Durch

1) Dunmore, Phot. Archiv. 1876. S. 19.

2) Retouchiressenz für Albuminbilder. 10 bis 20 g Quillaja Saponaria werden zerkleinert und mit 500 ccm siedendem Wasser übergossen, nach ungefähr zwei Stunden filtrirt, dann 200 ccm Alkohol und 10 g Salicylsäure zugesetzt. Bilder, welche mit dieser Essenz präparirt sind, nehmen leicht Retouche und Aquarellfarben an. — Auch durch Abreiben mit Ochsengalle oder Glycerin werden die Albuminbilder geeignet, Aquarellfarben anzunehmen. — Die in neuerer Zeit erzeugten Retouchirfarben von Günther Wagner u. s. w. werden direct von der mit Benzin entfetteten Albumincopie angenommen.

das Zwischenlegen der Farbenschicht zwischen zwei Albuminschichten (wovon jede unlöslich ist) sollen sehr hübsche Effecte erzielt werden[1]).

Glänzende Albumincopien werden schliesslich mit einem Firniss oder Glanzwachs (sogen. „Cerat") polirt[2]). Bei Aristo- oder Celloïdinbildern ist dies nicht nothwendig, ebensowenig bei Mattpapieren, obschon man auch diese wachsen kann und dadurch mitunter an Brillanz gewinnt.

Das Glanzwachs stellt man her aus Wachs und Terpentinöl oder Lavendelöl[3]). Zusatz von etwas Harzfirniss wirkt günstig und erhöht den Glanz. Statt Wachs kann man Erdwachs benutzen[4]).

Der Verfasser benutzt folgende Mischung: 100 g weisses Wachs werden geschmolzen und eine Mischung von 100 g rectificirtem Terpentinöl mit 4 g dickem Dammarfirniss[5]) hineingerührt. Die Mischung soll salbenartig sein; ist sie zu hart, so fügt man Terpentinöl zu[6]).

Auch eine Lösung von Wachs in Aether; Mischungen von Wachs mit Seife[7]) und andere Zusammensetzungen mit Wachs und Gummi Elemi[8]) oder Copalfirniss[9]) wurden empfohlen.

Man bringt etwas Cerat auf ein Stück Flanell oder Leinwand und verreibt es rasch, bis die Streifen verschwunden sind. Mit der Zeit schlägt das Glanzwachs in das Bild ein und muss neuerdings aufgetragen werden.

Weniger gebräuchlich ist das Uebergiessen oder Bestreichen der Abdrücke mit Firnissen[10]), obschon man stumpfen Copien dadurch mehr Tiefe, mittelmässig glänzenden Bildern aber Hochglanz ertheilen kann.

---

1) Phot. Archiv. 1879. S 102.

2) Das Ueberziehen von Papierbildern mittels einer Mischung von Wachs und Terpentinöl hatte bereits Anderson im Jahre 1855 angewendet. Golch Hepburn hatte diese Methode von Anderson erfahren und weiter verbreitet (Horn's Phot. Journ. 1855. Bd 3, S. 87; Maxwell Lyte wendete 1856 derartiges Glanzwachs regelmässig an (Kreutzer's Jahresber. f. Phot. 1856. S. 27).

3) Belloc nahm gleiche Theile Wachs und Lavendelöl (Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 20).

4) Ashman, Phot. Archiv. 1865. S. 176.

5) Lösung von Dammarharz in Terpentinöl.

6) Eder's Jahrbuch f. Phot f. 1887. S. 367.

7) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 73.

8) Z. B. Adam Salomon's Wachsmischung: 100 Thl. Wachs, 2 Thl. Gummi Elemi, 40 Thl. Benzol, 60 Thl. Lavendelöl, 3 Thl. Spicköl (Pizzighelli, Phot. f. Amateure. 1886. S. 357). — Wothly schmolz 90 Thl. Wachs, 30 Thl. Elemiharz, fügte Lavendelöl bis zur Salbenconsistenz und dann 2 Thl. alkoholische Schellacklösung hinzu (Haugh's Repetitorium d. Phot. 1875. S. 125).

9) M. Lyte, Kreutzer's Zeitschr. f Phot. 1863. Bd. 5, S. 7.

10) Positiv-Emaille-Lack für Papierbilder aller Art, besonders für aquarellirte Photographien (nach Jandaurek). 20 g Gummi Dammar., 150 ccm Aether, 150 ccm Benzin. Man giesst die Lösung auf die Bilder wie Collodion auf. (Dieser Lack bedarf keines Collodionuntergusses). — Als Papierbilderfirniss benutzt Dr. Jacobsen eine Lösung von 1 Thl. gewöhnlicher Harzseife in 10 Thl. Alkohol, womit das Bild überrieben wird. — Ein anderer Lack besteht aus: 80 Thl. Schellack, 16 Thl. Mastix gelöst in 240 Thl. starkem Alkohol, worauf man 1 Thl. Copaivabalsam, 1 Thl. Canadabalsam zusetzt; man giesst den Lack auf und lässt horizontal trocknen.

VI. Gelatiniren oder Emailliren der Bilder.

Um auf den Albuminbildern eine spiegelglänzende Oberfläche zu erzeugen, welche mitunter Modesache ist, ertheilt man ihnen die polirte Oberfläche des Spiegelglases durch Anpressen (s. S. 172) oder eine eigenthümliche Methode des Gelatinirens, welche man auch Emailliren nennt[1]).

Die fertigen, ziemlich dunkel (kalt purpurschwarz) getonten Bilder werden retouchirt; ist viel mit Wasserfarbe retouchirt worden, so deckt man die Stellen oder das ganze Bild mit Rohcollodion, damit sich die Farbe im Gelatinebad nicht auflöst.

Andererseits reibt man eine gut polirte Spiegelglasplatte mit Talk- oder Wachs-Benzinlösung gut ab, umrandet mit Eiweiss oder Benzin-Kautschuk (s. Bd. II, S. 143), damit die Collodionschicht am Rande haftet. Man trägt nun das Collodion (1 Thl. Pyroxylin, 50 Thl. Alkohol, 75 Thl. Aether und ein wenig Ricinusöl) auf, lässt die Platte 6 Stunden bis einen Tag stehen, und nun ist sie zum Auflegen der Bilder bereit. Die Bilder werden in eine lauwarme klare filtrirte Gelatinelösung (1:8) untergetaucht, nach $^1/_2$ bis 1 Minute herausgenommen und (ohne abtropfen zu lassen) auf die vorher erwärmte collodionirte Glasplatte gelegt. Die Eiweisschicht kommt auf die Collodionschicht zu liegen und man drückt beide zusammen. Blasenbildung ist völlig zu vermeiden. Dann trocknet man in einem mässig warmen Zimmer. Nach 12 bis 15 Stunden sind die Papiere trocken. Man schneidet die Ränder mit einem scharfen Messer ein und hebt das Bild ab.

Neben der Methode des Gelatinirens der Papierbilder, welche die wirksamste, aber auch die umständlichste ist, kann man auch mittels des Collodionirens den Albuminbildern eine spiegelglatte Oberfläche ertheilen. — Nach England und Liesegang[2]) reibt man eine Glasplatte mit einer Wachs-Benzinlösung ab, giesst Rohcollodion auf und taucht die Platte nach dem Erstarren des Collodions in Wasser. Andererseits taucht man das Papierbild in Wasser, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat; sobald das Collodion, sowie das Albuminbild das Wasser angenommen haben, presst man letzteres auf die collodionirte Glasplatte, trocknet mit Fliesspapier ab, überstreicht mit der Hand und lässt freiwillig trocknen. Man schneidet die Ränder ein und löst ab Die Bilder gewinnen viel Glanz und grössere Tiefe. Die Bilder verlieren beim Aufkleben zwar wieder etwas an Glanz, behalten aber ihre Brillanz (Tiefe), was unter Umständen ein Vortheil gegenüber dem Gelatiniren ist, da nicht immer die stark spiegelnde Oberfläche beliebt ist.

Farbige (colorirte) Photographien können mit Gelatine emaillirt werden, wenn man dieselben mit Rohcollodion übergiesst und dann mit Hilfe eines Pinsels mit Gelatine überzieht, trocknet und dann unter Wasser auf Glas presst[3]).

— Oder: Man schüttelt 20 Thl. Kampfer und 80 Thl. gepulvertes Copalharz mit 250 Thl. Aether, bis letzterer theilweise gelöst ist, und giesst 90 Thl. Alkohol und 5 Thl. Terpentinöl zu. Nach mehrtägigem Stehen giesst man die obere Schicht ab (Liesegang a. a. O.).

1) Die Methode, Papierbilder mittels eines auf Glas aufgetragenen Gelatineüberzuges mit Hochglanz zu versehen, beschrieb bereits im Jahre 1851 Mayall aus Paris (im Athenäum) (Dingler's Polyt. Journ. Bd. 122, S. 217)

2) Phot. Archiv 1881. S. 71; 1883. S. 7.

3) Ochs, Phot. Corresp. 1873 S. 26.

FÜNFZEHNTES CAPITEL.

ABSCHWÄCHEN ZU STARK COPIRTER SILBERCOPIEN.

Zu dunkel copirte Abdrücke werden mit Recht meistens bei Seite gelegt und in die Rückstände gegeben. Man kann sie jedoch mit einem der unten angegebenen Mittel abschwächen, wobei allerdings nicht selten der Farbenton leidet.

Vernier empfahl (1860) eine schwache Cyankaliumlösung, welcher etwas Ammoniak zugesetzt ist (Kreutzer's Zeitschrift f. Phot. 1860. S. 271; aus La Lumière 1860. S. 81). In demselben Sinne geht Adam Salomon vor, welcher die Abdrücke in eine Lösung von 0,6 g Cyankalium, 10 Tropfen Ammoniak und 1 Liter Wasser legt und dann wäscht. Ein Gemisch von Cyankalium mit Bromwasser wirkt analog.

Zu stark copirte Aristo- oder Celloïdinbilder werden nach dem Tonen, Fixiren und Waschen in noch feuchtem Zustande in eine Lösung von 100 ccm Wasser, 10 g Fixirnatron und 1 bis 2 ccm einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali oder Ammoniak (1:100) gebracht, worin sie an Kraft in einigen Minuten verlieren und beliebig abgeschwächt werden können. Man kann auch die Copien vor dem Verwenden eines Tonfixirbades auf diese Weise abschwächen, muss aber dann geringere Mengen des Chromsalzes zusetzen (Pabst[1]). — Vergl. hierüber auch S. 29.

Spiller schwächt vergoldete Bilder vor dem Fixiren in einem Bade von 1 Thl. Kaliumbichromat, 6 Thl. Salzsäure und 10000 Thl. Wasser. Bei der Einwirkung bildet sich Chlorsilber, welches sich beim Fixiren löst. — Leichter zu controliren ist das Bad, wenn man es nach dem Fixiren anwendet, dann muss aber in obiger Vorschrift Salpetersäure statt Salzsäure genommen werden, damit sich bei der Reaction lösliches salpetersaures Silber bildet[2]). — Auch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron (oder ein anderes Hypochlorit) schwächt Silberbilder in analoger Art [Lindsay[3])].

Man kann auch die Farmer'sche Lösung von rothem Blutlaugensalz und Fixirnatron (s. Bd. III) zum Abschwächen der fixirten Copien benutzen, wie zuerst J. Carbutt[4]) angab. — Ganz ähnlich wirkt ein Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Rhodanammonium. — Ein Gemisch von 1 Thl. Jodkalium in 100 Thl. einer starken Fixirnatronlösung wirkt ebenfalls abschwächend (Lainer[5]). — Ein langsam wirkender Abschwächer für Celloïdin- oder Aristobilder ist eine Mischung von 1 g Urannitrat in 1 Liter Fixirnatronbad; auch Thiocarbamid mit Urannitrat wirkt schwächend (Valenta[6]).

Alle diese Abschwächer lösen nur das Silberbad auf, nicht aber Gold oder Platin; deshalb werden insbesondere die nicht getonten Bilder darin angegriffen, getonte nur insofern, als ein Theil des Silbers sich dem Vergoldungsprocess u. s. w. entzieht.

Copien, welche vor der Vergoldung abgeschwächt wurden, tonen meistens schwer oder mit anderen Nuancen als die nicht abgeschwächten Bilder.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1896. S. 491 und folgenden Jahrgang.
2) Phot. Mitth. Bd. 20, S. 124.
3) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 468.
4) Phot. Archiv 1885. S. 33; s. ferner Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 436.
5) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 467.
6) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1895. S. 468.

SECHZEHNTES CAPITEL.

DAS VERGILBEN UND VERBLASSEN DER SILBERCOPIEN. — VERZIEHEN DER PAPIERBILDER.

A. Das Vergilben der Silbercopien.

Die Silbercopien, und zwar sowohl Bilder auf Salzpapier, Stärke-, als besonders auf Albuminpapier, ebenso Celloïdin- und Aristobilder, erleiden häufig mit der Zeit eine Veränderung, indem sie zuerst in den Weissen und Halbtönen gelblich werden und das Bild allmählich verblasst und zum Schluss fast völlig verschwindet.

Es erleiden jedoch nicht alle Silberdrucke diese Veränderung gleich rasch. Manche, welche ohne Sorgfalt hergestellt und aufbewahrt werden, vergilben schon nach wenigen Monaten; andererseits hat man Silberdrucke auf Albumin- oder Salzpapier schon 30 Jahre lang unverändert aufbewahrt, ebenso Celloïdin- und Aristobilder, welche sich viele Jahre lang unverändert hielten, ein Beweis, dass das Verblassen der Silberdrucke nicht nothwendig erfolgen muss, sondern durch verschiedene Nebeneinflüsse bewirkt wird.

Die wahre Natur der gelben Silberverbindung in verblichenen Photographien ist noch unbekannt, wohl aber kennt man verschiedene Ursachen ihrer Entstehung Hierbei spielt der Schwefel oder veränderliche Schwefelverbindungen eine Hauptrolle, und Feuchtigkeit unterstützt das Verblassen bedeutend; auch Säuren (saurer Kleister, Alaun u. s. w.) und Unreinigkeiten in dem Carton, auf welchen die Bilder aufgespannt sind, können die Ursache des Vergilbens sein.

Vergoldete Silberdrucke halten sich besser als nicht vergoldete, jedoch sind sie durchaus nicht geschützt vor dem Verblassen, ohne jedoch völlig zu verschwinden (über den relativen Gold- und Silbergehalt „vergoldeter“ Copien s. S. 27).

Im Allgemeinen lehrte die Erfahrung der letzten Jahrzehnte, dass ohne Zweifel Albuminbilder mehr als andere Silbercopien dem Vergilben ausgesetzt sind, namentlich wenn sie dem Lichte und der Atmosphäre (feuchter Luft) ausgesetzt sind. An diesem allgemeinen Ergebniss ändert die Thatsache nichts, dass (namentlich nicht aufgezogene) gut in trockenen Räumen aufbewahrte Albuminbilder sich 20 oder 30 Jahre gut erhielten[1]). Wenn sich also die im getrennten Goldbade und darauffolgendem frischen Fixirbade correct behandelten und bestens gewaschenen Albuminbilder viel mehr zum Vergilben neigen, als ebenso behandelte Salz-, Arrow-root-, Celloïdin-, Aristo- oder Protalbinbilder, so muss entweder das Bindemittel (das ist das schwefelhaltige Eier-Eiweiss) daran Schuld sein, welches entweder seinen Schwefel allmählich an das Silberbild abgibt, oder es scheidet sich das dunkle Silberbild von anderer (mehr veränderlicher) chemischer Zusammensetzung aus, wie bei Anwendung von

1) Phot. Archiv 1884. S. 61.

Collodion (s. S. 26), oder es finden beide Vorgänge nebeneinander statt. Jedenfalls ist es bemerkenswerth, dass die Bilder auf Pflanzeneiweiss (Protalbin, s. S. 175) dem Vergilben weniger ausgesetzt sind[1]).

Bilder, welche auf Jod-, Brom- oder Chlorsilber mittels Hervorrufung hergestellt sind, erweisen sich in den meisten Fällen viel haltbarer. Wahrscheinlich widersteht das gröbere Korn des reducirten metallischen Silbers besser den chemischen und atmosphärischen Einflüssen als die zarteren Albuminbilder, welche ihre dunkle Färbung zum Theile einem Gehalte an organischer Substanz oder einem Silbersuboxyde verdanken (s. S 25).

In den meisten Fällen ist ein Gehalt an Schwefel oder zersetzlichen Schwefelverbindungen (wozu Fixirnatron, seine Doppelsalze und andere Thiosulfate gehören), der Grund des Vergilbens, und zwar erfolgt dies um so rascher, je mehr die Feuchtigkeit Zutritt hat.

Die durch Alter vergilbten geschwefelten Silberbilder erscheinen gelb, während das gewöhnliche normale Schwefelsilber schwarz ist, was man durch feine Vertheilung oder geänderten Molecularzustand (Davanne und Girard) oder Existenz einer hypothetischen neuen Schwefelverbindung des Silbers zu erklären sucht[2]); andere fassen das Verblassen der Bilder als gleichzeitigen Schweflungs- und Oxydationsprocess auf[3]), und in der That zerstört Ozon das Silberbild (s. S. 28); jedoch kann schwerlich das normale Silbersulfat dabei entstehen, denn dies müsste sich in Wasser auflösen, was bei vergilbten Silberbildern nicht der Fall ist.

Die chemische Analyse weist in allen vergilbten Photographien Schwefel nach (Davanne und Girard).

Das Vergilben der Silberbilder als Folge einer Schwefelung kann mehrfache Ursachen haben:

1. Mangelhaftes Auswaschen sonst correct behandelter Bilder von Fixirnatron (zu kurzes Waschen, Aneinanderkleben der Bilder im Wässerungsapparat, Emporragen einzelner Bildtheile aus dem Waschwasser u. s. w.).

2. Mangelhaftes Fixiren, d. h. die Silberbilder bleiben zu kurze Zeit im Fixirbade, so dass sich nicht das leicht lösliche Natriumsilberthiosulfat, sondern das schwer lösliche Doppelsalz bildet (s. S. 70), welches selbst nach langem Wässern nicht mehr völlig aus der Bildschicht verschwindet und noch mehr schadet, als Restchen von Fixirnatron, denn das Doppelsalz ist viel veränderlicher als letzteres.

3. Schlechte Behandlung der Tonfixirbäder. Tont man z. B mit derartigen (an und für sich tadellos hergestellten) Tonfixirbädern, so kann z. B. der Vergoldungsprocess (im Sommer) schneller verlaufen als der Fixirungsprocess, es erfolgt incompletes Fixiren, und der sub 2 erörterte Fall tritt ein.

---

1) Entwicklungsbilder auf Silbersalzen mittels Gallussäure sind haltbarer als Albuminbilder (Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 217; Steinthal, Phot. Archiv 1868. S. 279. — Entwicklungsbilder auf Bromsilber- oder Chlorsilbergelatine-Emulsion scheinen viel haltbarer zu sein als Albuminbilder (Brit. Journ. Phot. 1886. S. 582; Phot. Wochenbl. 1886. S. 408). — Albuminbilder vergilben in Schwefelwasserstoffgas schon nach 24 Stunden gänzlich, Bilder auf Bromsilbergelatine-Papier (mit Eisenoxalat hervorgerufen) zeigen kaum eine Spur einer Aenderung. Weniger haltbar sind directe Copien auf Chlorsilbergelatine-Papier ohne Entwicklung (E. Vogel, Phot Mitth. Bd. 23, S. 325). — Ueber andere Reactionen s. S. 28.

2) Sutton, Phot. Notes. 1857. S. 362; Kreutzer's Jahresber. f. Phot. 1857. S. 466.

3) Wawra, Phot. Corresp. 1865. S. 260.

4. Dasselbe gilt von der Anwendung zu oft gebrauchter Fixirbäder, welche mit Silbersalzen bereits partiell gesättigt sind, so dass das sub 3 erwähnte zersetzliche Thiosulfat-Doppelsalz in der Schicht bleibt.

5. Das Fixirbad ist durch alten Zusatz von Säuren, Alaun u. s. w. zersetzt, scheidet allmählich Schwefel ab und bewirkt eine unechte „Schwefeltonung“ statt der echten „Goldtonung“ (s. S. 68). Dies tritt namentlich bei alten, verdorbenen Tonfixirbädern ein. — Die Schwefeltonung gibt wesentlich unechtere Bilder, als die Goldtonung; namentlich gegen Feuchtigkeit, Säuren (saurer Kleister), leisten sie weniger Widerstand als vergoldete oder platinirte Bilder. — Es ist jedoch eine sehr bemerkenswerthe Thatsache, dass unecht getonte (z. B. im goldfreien, bleinitrathaltigen Fixirbade) Silberbilder (Aristo-, Celloïdinbilder) viele Jahre lang haltbar sind, wenn sie nur gleichzeitig oder hinterher gut ausfixirt waren; viel schlimmere Folgen hat das sub 2 erwähnte mangelhafte Fixiren.

6. Am schlechtesten halten sich aber die Copien, wenn sie mit unechter Schwefeltonung gefärbt, in alten Fixirbädern incomplet ausfixirt sind oder mit fixirnatronhaltigem Carton oder saurem Kleister in Berührung kommen. Dann vergilben die Bilder oft schon nach einigen Tagen oder Wochen. Dieser Fehler kommt leider häufig bei Amateurarbeiten vor, falls sich Ungeübte des Tonfixirbades bedienen. Solche Bilder zeigen dann, wenn sie mittels Kleister auf Carton aufgezogen werden, häufig die Marken der Kleister-Pinselstriche, besonders wenn der Kleister sauer war — aber auch, wenn der Kleister sich in gutem Zustande befand und nur an gewissen dicker gestrichenen Stellen langsamer trocknet, denn die länger anhaltende Feuchtigkeit an diesen Stellen leitet die Zersetzung bei so schlechten Bildern rasch ein.

Sehr oft ist der Carton schuld am Verblassen und Vergilben der Bilder. Unaufgezogene oder bloss am Rande aufgeklebte Bilder halten sich durchschnittlich besser[1]). Auf Carton geklebte (namentlich Albuminbilder), gehen meistens rascher zu Grunde. Offenbar wirken fremde Salze im Carton mit der Zeit schädlich auf das Silberbild.

Die Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron im Carton, wozu es von den Fabrikanten als „Antichlor“ gegeben wird, ist wiederholt nachgewiesen worden und wurde schon von Lyte als Grund des Verbleichens der Bilder angegeben[2]). (Ueber die Probe auf Fixirnatron s. S. 94.)

Auch dunkle Cartons, welche mit sauern oder salzigen Farbbrühen gefärbt wurden, können schädlich wirken.

Bronzestäubchen am Carton, vom Aufdrucken der Firma und Verzierung in Bronze herrührend, können die Ursache des partiellen Zerstörung des Albuminbildes sein[3]).

Um Carton auf seine Unschädlichkeit für Silbercopien zu prüfen, kann man nach Prof. H. W. Vogel's Vorschlag den Kleister absichtlich durch Zusatz von etwas Essigsäure ziemlich stark sauer machen und damit gut vergoldete Albuminbilder zur Hälfte aufkleben; bei schlechtem Carton vergilben die Bilder schon nach wenigen Wochen (diese Probe eignet sich hauptsächlich für vergleichende Proben mehrerer Cartonsorten). — Umgekehrt kann man verlässlichen holzstofffreien Naturcarton mit zweifelhaft haltbaren Silbercopien mittels saurem Kleister bekleben, um in kurzem Zeitraume über ihre Veränderlichkeit zu orientiren.

---

1) Brother's theilt die Beobachtung mit, dass unaufgeklebte Salzpapierbilder nach 30 Jahren unverändert waren, während dieselben, auf Carton geklebt, zerstört waren (Phot. Archiv 1874. S. 33).

2) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 66.

3) Phot. Mitth. Bd. 13, S. 81. — Junghans, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 82.

Wiederherstellung vergilbter Bilder.

Von vergilbten Bildern kann man in der Regel durch eine neuerliche photographische Aufnahme brauchbare Copien erhalten, weil die gelbliche Färbung des verblassten Bildes in der Photographie dunkel wiedergegeben wird. Alle Mittel, die Copien auf chemischem Wege zu restauriren, sind unverlässlich, ja sogar gefährlich.

Davanne und Girard empfahlen im Jahre 1855 zur Wiederherstellung vergilbter Papiercopien ein Bad von 5 g Chlorgold in 1 Liter Wasser und etwas Salzsäure, worin die Bilder 3 bis 4 Stunden bleiben und dann nochmals mit Fixirnatron fixirt werden [1]).

Zur Wiederherstellung vergilbter Photographien (Albumin- oder Chlorsilberbilder) empfiehlt Lemling [2]), das Bild mit warmem Wasser vom Carton abzulösen, die Rückseite sorgfältig zu reinigen und dann mit einer Lösung von 1 Thl. Quecksilberchlorid in 600 Thl Wasser zu behandeln. Die Lichter werden hell, die Schatten röthlich. Die Behandlung gelingt nur, wenn die Bilder ursprünglich in einem Goldbade vergoldet waren, ist aber im Allgemeinen unsicher.

B. Das Verziehen der Papierbilder.

Jedes Papierbild erleidet beim Behandeln in den verschiedenen Bädern, namentlich aber beim Aufkleben und Streichen auf Carton, eine merkliche Verziehung. Masshaltig sind nur Papiercopien, unmittelbar wie sie aus dem Copirrahmen kommen [3]).

Das Verziehen des Papieres beim Waschen und Trocknen geschieht hauptsächlich nach der Länge, das ist nach der Richtung des fortlaufenden, aus der Maschine kommenden Bandes; da die Bogen der Breite nach zerschnitten werden, so dehnt sich der Bogen Doppelalbuminpapier in der Breite um 15 bis 20 mm, das ist 3 bis 4 Proc., in der Länge aber nur halb so viel [4]). Am stärksten ist die Ausdehnung des Albuminpapieres, wenn man die Bilder bald nach dem Trocknen aufklebt, ehe das Papier völlig trocken geworden ist. Lässt man die Bilder nach dem Wässern völlig trocken werden und zieht sie dann auf Carton auf, so ist von einer Verziehung kaum etwas zu bemerken [5]).

Ueber das Verziehen von Papierbildern nach verschiedenen Processen gibt H. W. Vogel folgende Tabelle. Die getrockneten Bilder von 100 $\times$ 147 mm wurden mit Stärkekleister bestrichen, und sie dehnten sich hierbei in der Breite folgendermassen aus: Cyanotypie 2 mm, Pigmentdruck und Albuminbilder fast nicht; in der Länge die beiden ersteren circa 1 mm, die letzteren $3\frac{1}{2}$ mm.

Aus anderen Versuchen (British Journ. of Photography; Photogr. Wochenbl. 1885. S. 300 und 308) ergibt sich, dass besonders mechanische Dehnung beim Aufkleben des Papieres auf Carton auf die Verzerrung des Bildes einen Einfluss hat. Die freiwillige Verzerrung des Papieres ist geringfügig, verglichen mit der, welche durch das Dehnen beim Aufziehen so häufig hervorgebracht wird, das besonders in der Breite stark wirkt und bis 8 Proc. betragen kann.

1) Bullet. de la Société franç. de Phot. 1855. S. 98.

2) Lemling, Die Photographie im Dienste der Industrie. Neuwied u. Leipzig 1886.

3) Man benutzt sie mitunter zum vorübergehenden Abmessen für Messzwecke.

4) H W. Vogel, Lehrbuch d. Phot. 1878. S 359; Lindner, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 29; Traut, Phot. Mitth. Bd. 14, S. 184; Bd. 21, S. 207.

5) Myer, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 103; Marowsky, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 104.

SIEBZEHNTES CAPITEL.

COPIEN MITTELS HERVORRUFUNG AUF SOGENANNTEN AUSCOPIR-PAPIEREN.

Die unter dem Namen „Auscopirpapiere" erzeugten gesilberten Papiere (Salzpapier, Aristo-, Celloïdinpapier u. s. w.) enthalten nebst Chlorsilber überschüssige Silberoxydsalze, und sind dazu bestimmt, durch blosse Lichtwirkung den richtigen Grad der Schwärzung zu erlangen. Copirt man jedoch solche Papiere nur einen Theil der hierfür nothwendigen Zeit, z. B. $^1/_4$ oder $^1/_2$ Stunde, so entsteht ein blasses, wenig deutliches Bild, welches jedoch durch gewisse schwache Reductionsmittel weiter „entwickelt" oder „hervorgerufen" werden kann. Alle diese Methoden beruhen in ihrem Princip auf der „Talbotypie" (s. Bd. II, S. 126); es kommen „physikalische Entwickler" in Anwendung[1]) (Bd. II), ähnlich wie dies auch beim nassen Collodionverfahren oder bei der „sauren Silberverstärkung mit Pyrogallol oder Hydrochinon" (s. Bd. II) geschieht. Die Entwickler, welche für Auscopirpapiere Anwendung finden, sind in der Regel schwach saure Lösungen von Gallussäure, Pyrogallol, Hydrochinon u. s. w., welche mit den Silberoxydsalzen des Papieres langsame Ausscheidung von Silbermetall bewirken, welche sich (nach Art der physikalischen Entwicklung) an den belichteten Bildstellen ablagert, sie deutlicher macht oder auch verstärkt. „Verstärkungs"- und „Hervorrufungs"-Phänomen spielen sich hier neben einander ab. Der Farbenton der Bilder variirt mit der Entwicklerart.

Diese Hervorrufungsverfahren gelingen auf Chlorsilber-(Salzpapier), wie Talbot zuerst zeigte (s. Bd. II, S. 126), aber auch auf schwach auscopirten Albuminbildern (wie Blanquart-Evrard im April 1851, Compt. rend. Bd. 32, S. 555, zuerst angab[2]), welches Verfahren sich aber nicht bewährte, dann auch auf Chlorsilbercollodion (wie Bd. II, S. 509 ausführlich geschildert wurde), sowie auf Chlorsilbergelatine (Aristopapier) oder Mattpapieren.

I. Entwicklungsbilder auf Chlorsilberpapier.

Das Chlorsilberpapier ist viel weniger lichtempfindlich als das Jodbrompapier und eignet sich deshalb nur zum Copiren im Copirrahmen oder Vergrösserungen in der Solarcamera. Trotzdem wird häufig auch für Vergrösserungen das Chlorsilberverfahren vorgezogen, weil das Papier leichter zu behandeln ist und die Abdrücke kräftiger werden.

---

1) Gegensatz zum Bromsilber- und Chlorsilberpapier ohne Silberoxydsalz-Ueberschuss (z. B. Bromsilbergelatine), bei welchen chemische Entwickler in Anwendung kommen (s. Bd. III).

2) Vergl. Phot. Archiv 1865. S. 173; 1866. S. 235; 1868. S. 31; Phot. Mitth. Bd. 20, S. 48.

Man kann Positive erhalten, wenn man gewöhnliches Chlorsilberpapier (s. S. 105) der Lichtwirkung aussetzt, bis ein schwaches Bild sichtbar ist, welches man mit Gallussäure entwickelt. Es ist schwierig, auf diese Weise Licht- und Schattencontraste zu erhalten, man setzt deshalb citronensaure Salze zu, wonach die Schatten mit grosser Tiefe und Klarheit hervorkommen [Hardwich 1856[1]), ferner Towler[2])].

Die gesalzenen Papiere werden in der üblichen Art auf einem Silberbade gesilbert; dem Silbernitratbade setzt man etwas Essigsäure[3]), Citronensäure[4]), Weinsäure[5]) u. s. w. zu, weil die Bäder beim Entwickeln klarer bleiben. — Als Entwickler dient Gallussäure[6]), Gallussäure gemischt mit Tannin[7]), Pyrogallussäure[8]), während der mitunter empfohlene Eisenvitriol-Entwickler[9]) ungünstiger wirkt.

Die entwickelten Bilder wurden gewaschen, in einem alkalischen Goldbade vergoldet und dann fixirt.

Hier wäre auch noch das Monckhoven'sche Verfahren mit Nitroglucose[10]) zu erwähnen, bei welchem bei der Salzung des Papieres „nitrirter Zucker“ (Zucker mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt) zugesetzt wurde.

II. Entwicklungsbilder auf jodsilberhaltigen Papieren.

Jodsilber ist viel empfindlicher mit saurem Gallus- oder Pyrogallus-Entwickler als Chlorsilber, aber auch viel schwieriger zu behandeln, da es sich rascher verändert und mehr zu Schleiern neigt.

Mischungen von Jod- und Chlorsalzen machen beim Entwicklungsprocess mit Gallussäure die Papiere empfindlicher und geben tiefere Schwärzen[11]).

Liesegang[12]) empfiehlt als vorzügliche Vorschrift: 1 Liter Wasser, 20 g Tapioka (mit dem Wasser gekocht), 10 g Jodkalium, 40 g Chlorkalium, 250 Tropfen (= 12 ccm) Citronensaft werden auf Papier gestrichen (wie bei Arrow-root-Papier S. 107), wobei die Papiere röthlich werden, was nicht schadet. Silberbad: 6 bis 10 g Silbernitrat, $^1/_2$ g Citronensäure, 100 ccm Wasser (5 Minuten Schwimmdauer). Exposition bis die Umrisse

---

1) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 404. — Journ. Phot. Soc. London, März 1856.

2) Phot. Archiv. 1861. S. 148; 1870. S. 265.

3) Hardwich, Manual d. Phot. Chemie. 1863.

4) Smith (Humphrey's Phot. Journ. 1861. S. 56); J. Albert (Phot. Corr. 1865. S. 87): z. B. 100 Thl. Wasser, 4 bis 10 Thl. Silbernitrat, $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ Thl. Citronensäure.

5) Phot. Archiv 1870. S. 262.

6) Hardwich (1 Thl. Gallussäure, 3 bis 5 Thl. Essigsäure, 240 Thl. Wasser); Carey Lea empfahl Mischungen von Gallussäure mit Bleiacetat oder Bleinitrat nebst Essigsäure (Phot. Archiv 1864. S. 438); ebenso Towler (Phot. Archiv 1870. S. 329).

7) Harnecker (Phot. Archiv 1870. S. 329.

8) Smith (Phot. Archiv 1861. S. 148) benutzte Pyrogallol und Citronensäure.

9) Claudet empfahl zum Salzen des Papieres Quecksilberchlorid und entwickelte mit Eisenvitriol (1856; Journ. Phot. Soc. Bd. 2, S. 210; Horn's Phot. Journ. Bd. 3, S. 62). — Hallenbeck (Phot. Corresp. 1870. S. 188).

10) Monckhoven, Traité de Phot. 1880; Liesegang, Der Silberdruck. 1884.

11) Sutton, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 52.

12) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 155. — Dieselbe Vorschrift empfahl bereits Sternberg, Phot. Archiv. 1868, S. 195; sie findet sich wieder aufgenommen in R. E. Liesegang's „Entwicklung der Auscopirpapiere“ (1897).

sichtbar sind. Entwickler: 1 Liter Wasser, 250 ccm gesättigte wässerige Gallussäure (1:100) und 10 Theilen gesättigte Lösung von Gelatine in Eisessig. Das Bild wird mit der Bildseite daraufgelegt (nicht untergetaucht!). Man wäscht, vergoldet und fixirt.

Hardwich[1]) empfiehlt als Salzung 1 Thl. Bromammonium, 4 Thl. Jodkalium und 320 Thl. Wasser. Das Silberbad ist mit Essigsäure versetzt. Entwickler: Gesättigte Gallussäurelösung. Man kann auch Jodbromlösung etwas Gelatine zusetzen[2]) (s. o.).

Auch Jod-Brom-Chlorpapier wurde verwendet (vergl. Phot. Archiv 1866. S. 395).

III. Entwicklungsbilder auf Bromsilberpapier mit Gallusentwickler.

Für Vergrösserungen auf Papier wird häufig gesalzenes und auf einem Silbernitratbad gesilbertes Papier, mittels Gallusentwicklung benutzt. Bromsalze geben mehr Empfindlichkeit als Chlorsalze[3]), aber weniger Brillanz.

IV. Entwicklungsbilder auf Chlorsilber-Emulsionspapier.

Ueber Hervorrufung von Celloïdinbildern wurde bereits in Bd. II, S. 509, gesprochen. Hierüber, sowie über die Hervorrufung von Aristopapier und anderen Auscopirpapieren liegen besonders die Untersuchungen von E. Valenta (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1893. S. 53, ferner Valenta's „Behandlung von Auscopirpapieren") vor; ferner die Monographie von R. E Liesegang („Die Entwicklung der Auscopirpapiere" 1897), auf welche verwiesen sei.

V. Entwicklungsbilder auf Malerleinwand.

Für Photographien auf Malerleinwand muss zunächst die gefirnisste Leinwand oberflächlich entfettet werden. Dies geschieht durch Abreiben mit 1 Thl. Ammoniak und 3 Thl. Wasser (mittels Leinenballen) oder anderem Alkali und Abspülen mit Wasser, worauf man so lange mit einer Lösung von 1 Thl. Citronensäure in 20 Thl. Wasser abwäscht, bis es glatt fliesst. Sobald die Leinwand trocken ist, giesst man eine Lösung von 3 Thl. Chlorcalcium, 5 Thl. Citronensäure und 250 Thl. Alkohol auf, trocknet, trägt Silberlösung (1:8), mit Salpetersäure angesäuert, auf, trocknet, belichtet und entwickelt mit Gallussäure (Kleffel, Handbuch d. Phot. 1880, S. 386).

Man kann auch die Leinwand mit einer Jodbrom-Mischung nebst Gelatinezusatz bestreichen[4]) oder die nicht gefirnisste Leinwand damit tränken[5]).

Gegenwärtig arbeitet man lieber mit Bromsilbergelatine-Emulsion ohne Silbernitratüberschuss, nach Art der Trockenplatten.

---

1) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 399.

2) Sutton, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 54, nimmt 1 Liter Wasser, 10 g Gelatine, 10 g Jodkalium und $2^1/_2$ g Bromkalium.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1887. S. 322; s. Phot. Mitarbeiter 1886. S. 36.

4) Waldack nahm 5 g Bromkalium, 10 g Jodkalium, 15 g Gelatine und 1 Liter Wasser; Silberbad 1:10 mit 10 Proc. Essigsäure-Entwickler; Gallussäure (1:400) nebst Essigsäure (Phot. Archiv 1864. S. 285).

5) Winter benutzt zu seinen Linographien eine Lösung von 3 Thl. Bromkalium, 1 Thl. Bromcadmium, 1 Thl. Jodcadmium in 240 Thl. Wasser; sie wird damit getränkt und getrocknet. Silberbad: 4 Thl. Silbernitrat, 1 Thl. Citronensäure und 140 Thl. Wasser, Entwickler: 10 Thl. Pyrogallol, 45 Thl. Citronensäure, 400 Thl. Wasser auf 30 bis 40 Grad C. erwärmt. Dann wird vergoldet und fixirt.

ACHTZEHNTES CAPITEL.

ANALYSE DER SILBERBÄDER. — ARGENTOMETER.

I. Aräometrische Silberprobe.

Die aräometrische Silberprobe beruht darauf, dass eine Silberlösung eine um so grössere Dichte zeigt, je mehr Silbernitrat aufgelöst ist. Diese „Silberbadmesser“ oder „Argentometer“ sind aus Glas, haben die gewöhnliche Form der Aräometer (s. Fig. 67 und 68) und sind derartig graduirt, dass die Zahlen an der Aräometerröhre unmittelbar den Gehalt der Lösung an Silbernitrat angeben. Diese Angabe bezieht sich entweder (bei den englischen Instrumenten) auf Grains Silbernitrat auf eine englische Flüssigkeits-Unze; bei deutschen Instrumenten zeigt die Scala das Verhältniss an, in wie viel Theilen Wasser 1 Thl. Silbernitrat aufgelöst ist.

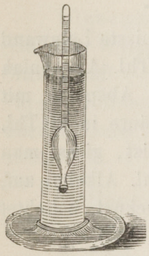


Fig. 67.

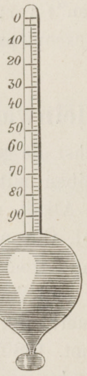


Fig. 68.

Argentometer.

Die aräometrische Probe zeigt weder bei Positivbädern noch bei Negativbädern den Silbergehalt wirklich genau an; bei ersteren ist die Angabe des „Argentometer“ meistens zu hoch, weil fremde Nitrate vorhanden sind, welche die Dichte erhöhen, bei letzteren (infolge des beigemengten Alkohol und Aether) häufig zu niedrig.

Daraus ergibt sich, dass diese „Argentometer“ nur in ganz reinen Silberlösungen genaue Resultate geben, nicht aber bei gebrauchten, welche schon fremde Stoffe aufgenommen haben; in letzterem Falle entstehen Fehler von $^1/_2$ Proc., ja mitunter sind die Fehler noch grösser[1]), und es kommt nicht selten vor, dass das „Argentometer“ bei alten Positivbädern eine Concentration von 1:8 oder 1:9 anzeigt, während zufolge chemischer Analyse nur eine Concentration von 1:10 vorliegt[2]).

Immerhin wird das Argentometer in der photographischen Praxis häufig benutzt, weil in der Regel eine Gehaltsdifferenz von 1 bis 2 Proc. nicht sehr in Betracht kommt und der Praktiker einen beiläufigen Anhaltspunkt erhält. Jedoch ist es sicherer, alte Bäder auf einen Argentometergehalt 1:9 zu bringen, anstatt sich mit einer Stärke von 1:10 zu begnügen. — Besser ist unter allen Umständen die chemische Silberprobe.

---

1) J. Hughes (Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 169; Brit. Journ. of Phot. Bd. 8, S. 43). — Dawson (Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 61; Phot. News. Bd. 5, S. 184).

2) Prümm erwähnt sogar einen Fall, wo ein Silberbad am Argentometer eine Stärke von $1:7^1/_2$ zeigte, in Wirklichkeit (durch chemische Analyse) aber nur die Concentration 1:16 hatte (Phot. Mitth. Bd. 15, S. 300).

II. Chemische Silberprobe.

Zur genauen Bestimmung des Silbergehaltes von Silberbädern ist ausschliesslich die chemische und zwar die Maass-Analyse oder Titrir-Methode anzuwenden.

1. Am gebräuchlichsten ist Prof. H. W. Vogel's Methode[1]), welche sich auf die eigenthümliche Wirkung des Jodkaliums auf Silberlösungen einerseits und auf Salpetersäure andererseits gründet. Setzt man Jodkalium zu Silberlösungen, so wird gelbes Jodsilber niedergeschlagen; setzt man Jodkalium zu einer Mischung von verdünntem Stärkekleister und Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, so scheidet sich augenblicklich Jod aus, das die ganze Flüssigkeit tief blau färbt. Setzt man nun Jodkaliumlösung einer Mischung von Silberlösung mit Salpetersäure und Stärke zu, so gehen beide Processe gleichzeitig vor sich, es bildet sich Jodsilber, welches sich niederschlägt, und freies Jod, welches die Flüssigkeit bei Gegenwart von Stärkelösung blau färbt. Solange aber noch freies Silbersalz in Lösung ist, verschwindet diese blaue Farbe beim Umschütteln sogleich, und die Flüssigkeit erscheint dann rein gelb. Fährt man nun mit dem tropfenweisen Zusatz von Jodkaliumlösung fort, so kommt man bald an einen Punkt, wo die anfangs sichtbare blaue Färbung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, sondern stehen bleibt; dann ist alles freie Silbersalz ausgefällt, und aus der Menge der verbrauchten Jodkaliumlösung kann man dann leicht die Menge des gefällten Silbers bestimmen.

Um nun diese Bestimmung praktisch auszuführen, stellt man sich eine Jodkaliumlösung dar, die in 1023,4 ccm genau 10 g chemisch reines getrocknetes Jodkalium enthält. 100 ccm dieser Lösung fällen genau 1 g Silbersalpeter, so dass, wenn man einen Cubikcentimeter Silberlösung zur Probe abmisst, jeder Cubikcentimeter Jodkaliumlösung 1 Proc. Silbersalz angibt.

Diese Lösung füllt man vorsichtig unter Vermeidung von Blasen in die schief gehaltene Mohr'sche Quetschhahnbürette *a* (Fig. 69) (dieselbe ist in $^1/_5$ ccm getheilt), spannt diese dann in den Halter *S*, öffnet den unten angebrachten Quetschhahn *h* durch Drücken auf die Knöpfe *kk* weit und lässt ablaufen, bis die untere Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche den Nullpunkt berührt.

Ist das geschehen, so taucht man die gereinigte und getrocknete Pipette *p* in die zu prüfende Silberlösung, saugt am oberen Ende, bis sie nahezu gefüllt ist und verschliesst dasselbe dann rasch mit dem trockenen Zeigefinger, hebt die Pipette heraus und lässt nun durch leises Oeffnen des Fingers die Flüssigkeit bis zur Marke *i* ablaufen. Dann hält man das untere Ende der so genau ein Cubikcentimeter haltenden Pipette an die Wand des gereinigten Gläschens *G*, lässt auslaufen, indem man oben bläst. Man kann statt des Gläschens auch einen Stehkolben nehmen. Derselbe ist zum Schütteln bequemer.

Dann setzt man zu der Flüssigkeit 1 Tropfen reine Salpetersäure und 2 Tropfen reine Lösung von 3 Theilen salpetrigsaurem Kali in 100 Theilen Wasser und schliesslich noch 10 bis 14 Tropfen Stärkelösung, d. i. 1 Theil Stärke gut geschüttelt mit 100 Theilen Wasser, dann gekocht und abgekühlt. Jetzt kann die Bestimmung beginnen. Man überzeugt sich nochmals von dem richtigen Stand der Flüssigkeit in der Bürette, hält das Gläschen mit der linken Hand hoch, öffnet den Quetschhahn vorsichtig und lässt einige Tropfen einfliessen; ist die Silberlösung stark, so entsteht anfangs nur ein gelber Niederschlag, erst später tritt die blaue Färbung ein; ist sie schwach, so erscheint die blaue Farbe sogleich, verschwindet aber beim Schwenken des Gläschens. Man lässt nun (im ersteren Fall anfangs dreister, im letzteren vor-

1) Vogel, Lehrbuch d. Phot. 1874. S. 325.

sichtiger) Jodkaliumlösung hinzutröpfeln unter fortwährender Schwenkung des Gläschens *a*. Die anfangs eintretende Blaufärbung verschwindet zum Schluss beim Schwenken langsamer. Schliesslich kommt man an einen Punkt, wo ein einziger Tropfen hinreicht, eine dauernde (beim Umschütteln nicht mehr verschwindende) Blau- oder Grünfärbung hervorzubringen, dann lässt man den Quetschhahn los und liest den Stand der Flüssigkeit in der Bürette an der Scala ab; steht dieselbe z. B. = 7³/₅, so enthält die angewendete Silberlösung 7³/₅ Proc., d. h. in 100 ccm 7³/₅ g Silbersalz. Man kann übrigens noch mit Leichtigkeit Zehntelprocente ablesen.

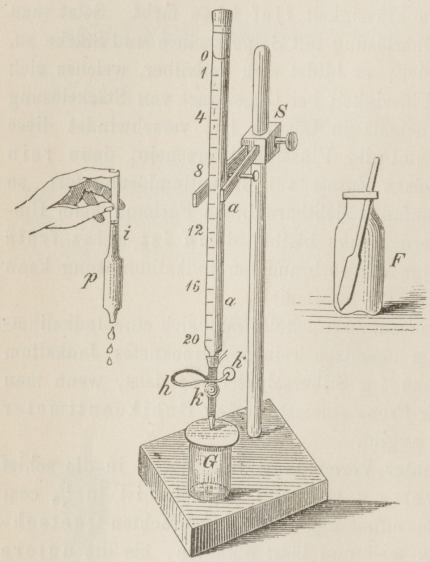


Fig. 69. Titrir-Vorrichtungen.

Stärkelösung fertigt man am besten im Vorrath und setzt 3 Tropfen Carbolsäure zu 100 ccm zur Haltbarkeit hinzu. Die Flüssigkeit muss jedoch beim Gebrauch abgekühlt sein.

Bei Gegenwart von Kupfersalzen, Quecksilbersalzen und Fixirnatron, Fälle, die sich in der photographischen Praxis (den letzten ausgenommen) selten ereignen, ist diese Probe nicht anwendbar.

2. Volhard's Methode[1]) mittels Rhodanammonium. Man löst 6 g Rhodanammonium in 1 Liter Wasser; da das Salz zu hygroskopisch ist, um es in bestimmter Menge sicher abwägen zu können, so stellt man es auf eine Normallösung von genau 10 g Silbernitrat in 1 Liter Wasser. Um den Titer der Rhodanlösung zu stellen, nimmt man 10 ccm Silberlösung und setzt 1 ccm einer Lösung von 5 Thl. schwefelsaurem Eisenoxyd in 100 Thl. Wasser zu. Dieses färbt sich mit Rhodanammonium tief roth, ist aber Silbersalz zugegen, so verschwindet die Färbung unter Bildung eines Niederschlages von Rhodansilber. Man lässt nun tropfenweise die Rhodanlösung zufliessen, so lange, bis die anfangs entstehende rothe Farbe beim Umschütteln stehen bleibt. Angenommen, man habe dazu 9,6 ccm verbraucht, so verdünnt man die Rhodanlösung von 960 ccm auf 1 Liter und erhält so eine Lösung, von welcher 1 ccm = 1 g Silbernitrat in 100 ccm Flüssigkeit entspricht.

Diese Methode eignet sich sowohl für saure als neutrale Silberbäder und besitzt allgemeine Anwendbarkeit.

1) Dingler, Polytechn. Journ. 1875; Phot. Corresp. 1875. S. 250; Vogel, Lehrbuch d. Phot. 1879. S. 366.

Autoren-Register.

Abney 21. 25. 26. 32. 41. 43. 70. 74. 108. 109. 111. 112. 122. 123. 129. 130. 134. 141. 161. 162. 163.
Actiengesellschaft für Buntpapier-Fabrikation 103. 146.
Albert 190.
Anderson 182.
Andresen 69.
Anthony 129.
Ashman 163. 164. 182.
Aubrée 6.
Austin 110.

Baden 134.
Bain 52.
Balsamo 68.
Bannow 87.
Barker 162. 163. 164.
Barreswil 6. 70. 106. 123. 130.
Bayard 7.
Beadle 164.
Beckett 124.
Beckingham 16. 100.
Becquerel 3. 22.
Belitski 93. 103. 131. 149. 151.
Bell 130.
Belloc 182.
Beneke, G. & H. 103. 146. 156. 167.
Bertrand 111.
Best 90.
Biot 2. 3.
Blanchard-Evrard 4. 5. 71. 100. 135. 189.
Blanchet-frères 100.
Blow 20.
Boll 130.
Bosch 157.
Bothamley 54.
Bovey 129. 130. 141.
Böttger 95. 96.
Brandt & Wilde 157.
Brebisson de 5. 107. 116.
Brother 187.
Brown 63.
Brunel 64.
Buda 4. 130.
Bunsen 30. 38. 40.
Burghess 53.
Burnett 21.
Burton 72.
Bühler 56. 116. 162. 169. 175.

Caranza de 9.
Carbutt 184.
Causon & Montgolfier 102.
Chapman 129.
Clark, Lyonel 9. 61. 109. 110.
Claubet 190.
Clemons 130.
Cobenzl 117.
Conduchée 20. 25.
Constant 117.
Cooper 72. 111. 112. 117.
Cordier 124.
Cotesworth 21.
Crookes 104.

Daguerre 1. 2. 3.
Davanne 6. 8. 15. 23. 24. 25. 27. 28. 47. 48. 49. 69. 70. 72. 74. 97. 98. 99. 106. 130. 131. 133. 138. 186. 188.
Davy 1. 25.
Dawson 192.
Desprats 105.
Dingler 3. 4. 5. 16. 19. 22. 104. 183. 194.
Donald 84.
Dougall 16.
Dresdener Albuminpapierfabrik 120. 121. 137.
Drumond 17.
Duchochois 63. 136.
Durand 52.
Dyk & Co 120.

Eastman & Comp. 162.
Eder 5. 13. 23. 28. 32. 39. 40. 41. 45. 50. 51. 52. 54. 55. 57. 59. 61. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 71. 72. 73. 74. 75. 79. 80. 83. 86. 87. 88. 93. 94. 102. 103. 104. 109. 110. 113. 114. 115. 117. 127. 131. 136. 137. 140. 149. 153. 154. 164. 166. 169. 175. 177. 182. 184. 191.
Edwards 66.
England 122. 127. 183.

Fabre 1.
Farmer 72. 184.
Fau 5.
Fehling 74.
Feyerabendt 130.
Filhol 20.
Fischer 53.
Fizeau 47.
Fleury-Hermagis 133.
Flinsch 146 154.
Fodor 6.
Fordos 9. 45. 47.
Formstecher 120. 157.
Fourtier 66.
Fyfe 3. 19.

Gaedicke 23. 60.
Gastine 64.
Gelis 6. 47.
Girard 6. 8. 15. 23. 25. 27. 28. 47. 48. 49. 69. 70. 72. 74. 98. 99. 130. 133. 138. 186. 188.
Glover 111.
Gmelin 17.
Golch-Hepburn 182.
Grasshof 132. 140. 141.
Gray 128.
Grundy 24. 27. 70. 71. 72. 87.
Grüne 102. 118.
Guillot-Saguer 116.
Günther 92. 181.

Haddon 24. 27. 70. 71. 72. 73. 87.
Hadow 25.
Hallenbeck 190.
Halleur 21.
Hammerstein 174.
Hamy 92.
Hannaford 8.
Hanneke 104. 145. 150. 151. 153. 154. 155. 156.
Hardwich 4. 7. 9. 17. 19. 20. 21. 22. 25. 26. 28. 58. 98. 100. 109. 111. 114. 122. 123. 130. 161. 186. 190. 191.
Hare 65.
Harnecker 190.
Hart 92.
Haugk 134. 135. 182.
Hearn 79.
Heid 140.
Heighway 127.
Heinlein 53. 133.
Hellot 1.
Henderson 5. 163 169.
Hepburn-Golch 182.
Hermitte 51.
Herschel 2. 3. 22. 118.
Herzheim 157.
Hesekiel 112.
Hesse 128.
Heywood 50.
Homolatsch 123.
Horn 5. 7. 8. 25. 28. 107 116. 130. 134. 138. 182. 190.
Hornig 6.
Horsley 22.
Hrdliczka 57. 147. 157.
Hughes 7. 8. 121. 122. 138. 192.
Humbert de Molard 6. 7. 73.
Humley 66.
Humphrey 190.
Hunt 17. 20. 21. 22. 25.
Hübl 39. 40. 41. 63. 98. 99. 107. 108. 110. 111. 112. 114. 115.

Jacobsen 182.
Jacoby 136.
Jandaurek 141. 182.
Janko 93.
Jeanrenaud 51. 115.
Johannot & Comp. 102.
John 8.
Johnes 41.
Johnston 86.
Jolles 102. 174. 175.
Jopp 45.
Jorsat-Guyaux 163.
Jost 72.
Junghans 187.
Just 64. 112. 120.
Kelly 66.
Kleber 100.
Kleffel 84. 108. 122. 123. 135. 138. 191.
Koebig 155.
Kreutzer 4. 5. 8. 9. 16. 17. 20. 21. 22. 25. 26. 28. 45. 70. 81. 82. 90. 91. 92. 94. 100. 104. 105. 121. 122. 123. 124. 127. 128. 130. 136. 137. 182. 184. 186. 187. 190. 191. 192.
Krüger 134.
Krüss 45.
Kurz 57. 60. 157. 158.
Kutscher 81.
Labarre 72.
Laborde 6. 8. 130.

Lainer 45. 46. 66. 72. 146. 159. 184.
Lassaigne 3.
Lea, Carey 11. 26. 28. 58. 135. 190.
Leake 8.
Leeson 64.
Le Gray 6. 7. 8. 9. 47. 50.
Le Grice 78. 124.
Lemann 81.
Lemling 188.
Liard 61. 68.
Liesegang 8. 9. 22. 52. 55 58. 61. 73. 74. 79. 89. 109. 116. 122. 126. 129. 130. 136. 140. 157. 182. 183. 190. 191.
Lilienfeld 102. 174. 175.
Lindner 188.
Lindsay 184.
Llewelyn 25.
Lucius & Brüning 117.
Lumière 162. 170.
Lüttke & Arndt 45.
Lyte 8. 19. 20. 122. 127. 129. 182. 187.

Malone 25.
Marian 133.
Marktanner 17. 30.

Marowsky 188.
Martin 20.
Mason 129.
Matter 157.
Mayall 183.
Meicke 130.
Mende 133.
Mercier 6. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 55. 57. 61. 63. 64. 66. 67. 68. 72. 137.
Meynier 9. 73.
Miller 25.
Mohr 193.
Monckhoven 25. 26. 60. 92. 108. 109. 126. 129. 137. 139. 190.
Montgolfier & Causon 102.
Moor 20.
Moos 109.
Moule 92.
Murten 95. 96.
Musgrave 82.
Myer 188.

Namias 64.
Natman 53.
Newton 67. 129. 135. 141.
Normanag 25.

Obernetter 5. 53. 162.
Ochs 183.
Offord 163. 164.
Olbrich 93.
Ommeganck 94.
O'Schaugnessi 6.
Ost 135. 144.

Pabst 29. 68. 72. 73. 184.
Paget 141.
Palmer 129.
Peligot 9. 45.
Peltzer 162. 170.
Pickering 72.
Pizzighelli 79. 128. 134. 179. 182.
Pohl 27. 130.
Poitevin 5.
Ponting 122. 135.
Poupat 9.
Presnowski 57.
Prestwich 166.
Prümm 192.

Radebeuler Maschinenfabrik 155.
Rath 118.
Ratti 127. 128
Raymond 146.
Reade 25.
Regnault 6.
Reissig 92. 96.
Reynold 9. 61.
Rhenanus 66.
Rives 101. 102. 120. 121.
Robinson 70. 93. 134.
Rochelle 163.
Romieu 5.
Rood 40.
Roscoe 38.
Rotter 92. 126.

Saint-Florent 73.
Salamon 182. 184.
Sawyer 166.
Schaarwächter 130. 138.
Schaeffner 20. 102.
Schaeuffelen 102.
Scheele 1.
Schering 14. 93. 98. 146. 150. 157. 165.
Schimann 23. 129.
Schippang 153.
Schleicher & Schüll 102.
Schmid 48.
Schnauss 17. 19. 20. 28. 45. 80. 129.
Schultner 17. 22. 128. 129.
Schultz-Sellack 22.
Seelon 66.
Seely 49. 51. 134.
Sennebier 1.
Sexton 71.
Simpson 5. 117. 124. 129.
Singhai 83.
Smee 96.
Smith 190.
Snelling 72.
Spencer 72.
Spiller 19. 25. 72. 94. 133. 184.
Srna 86.
Starnes 163. 179.
Steinbach 100. 101. 102. 103. 121.
Steinthal 186.
Sternberg 53. 190.
Stiefel 168. 169.
Stieglitz 61.
Stolze 50. 60. 61. 84. 162. 170. 179. 180.
Suck 130.
Sutton 17. 26. 45. 122. 123. 128. 129. 130. 186. 190. 191.

Talbot 1. 2. 3. 4. 189.
Taylor 4. 28. 112.
Thies 28.
Thomson & Comp. 90.
Tichlorne 93.
Towler 122. 190.
Trapp 128.
Trapp & Münch 120. 121. 136. 162.
Traut 188.

Valenta 13. 28. 39. 48. 49. 54. 59. 61. 63. 64. 65. 67. 68. 72. 73. 74. 112. 113. 145. 146. 147. 156. 158. 163. 164. 165. 166. 169. 170. 179. 184. 191.
Valicourt 5.
Van Neck 127.
Vereinigte Fabriken photograph. Papiere 120.
Verignon 3.
Vernier 184.
Vogel, E. 30. 39. 80. 96. 145. 146. 186. 193. 194.
Vogel, H. W. 80. 85. 93. 95. 109. 122. 130. 138. 140. 187. 188. 193.
Volhard 194.
Voigt 153.
Vollenbruch 103.

Waatman 102.
Wade 23. 109. 164.
Waldack 191.
Wall 63. 65.
Wandrowsky 104.
Ward 51. 164.
Warner 136.
Waters 94.
Waterhouse 7.
Wawra 186.
Webel 146. 156.
Weber 103. 158.
Wedgood 1.
Weingartshofer 22.
Wellington 51. 52.
Wilde 20. 85. 115. 129. 130.
Will 74.
Williams 104.
Willis 61. 115.
Wilson 73. 83.
Winter 63. 191.
Wolfram 19.
Wood 20.
Woodbury 163. 164.
Wothly 182.
Wrabetz 132.
Wright 16.

Zink 153.

Sach-Register.

Abchloren der Bilder 136.
Abschwächen der Silbercopien 29. 184.
Abziehbares Celloïdinpapier 157.
Aether-Alkohol im Silberbade 129. 130.
Aetzkali im Fixirbade 72.
Agar-Agar 98. 108.
Alaun im Goldbade 57.
— — Silberbade 129.
— — Tonfixirbade 160. 171.
— in der Papierleimung 98.
Alaunbäder für Celloïdinpapier 159.
Albumin, coagulirtes 124.
— gesalzenes 17.
— ungesalzenes 17.
Albuminbilder, Aufkleben der 143.
— Fixiren der, s. Fixiren.
— Tonfixirbad für, s. Tonfixirbad.
— Verhalten, chemisches 26.
— Verhalten gegen Reagentien 28.
Albuminpapier 14. 119.
— Aufbewahren von, s. Aufbewahren.
— Geschichte 4.
— Gradation 39.
— haltbar gesilbertes 133.
— mattes 114.
— Silbergehalt von 27.
— Theorie 15.
— Trocknen von, s. Trocknen.
Algeïnpapier 107.
Alkohol im Silberbade 129. 130.
Alkohol-Aether im Silberbade 129. 130.
Aluminiumchlorid im Goldbade 52.
— — Platinbade 64.
Ammoniak beim Copirprocess 16. 17. 18. 19. 110. 113.
— im Fixirbade 72. 73.
— -Räucherung 78. 80. 110. 113. 132.
Ammoniumacetat im Tonfixirbade 61.
Ammoniumbichromat im Celloïdinpapier 148.
— -thiosulfat 72.
Analyse von Silberbädern 192.
Anissaures Natron im Goldbade 52.
Aquarellpapier 97. 99. 102.
Argentometer 192.
Aristobilder, Aufkleben der 171.
— Hochglanz-, s. Hochglanz.
— Mattiren der, s. Mattiren.
— Tonen der, s. Tonen.
Aristo-Emulsion, Ueberziehen mit 167.
Aristopapier 5. 14. 161.
— Chromsäure im, s. Chromsäure.
— Gradation 39.
Arrow-root in der Papierleimung 98.
— -Papier 14. 107. 112.
Atelier für den Copirprocess 75.
Aufbewahren von Rohpapier und photographischen Papieren 76. 125. 132.
Aufkleben der Albuminbilder 143.
— — Aristobilder 171.
— — Bilder 178.
— — Celloïdinbilder 159.
Auri-Verbindungen 44.
Auro-Verbindungen 44.
Ausbleichen von Silbercopien 117.
Auscopirprocesse 10. 14. 17.
— Eintheilung der 14.

Badepapiere 14.
Barytpapier 100. 102. 146.
Baryumcarbonat im Goldbade 49.
Baryumchlorid 176.
Benzoëharz 111.
Benzoësaure Salze im Goldbade 52.
Bernsteinsaures Natron im Goldbade 52.
Bernsteinsäure 22.

Bernsteinsäure im Platinbade 63.
Bichromat, s. Kaliumbichromat.
Bisulfate im Platinbade 64.
Bleiacetat im Silberbade 129.
Bleisalze im Chlorkalk-Tonbade 141.
— im Fixirbade 5.
— — — ohne Gold 67.
— — Goldbade 57. 59.
Bleitonung 5. 28.
— und Ozon 28.
Blutlaugensalz, rothes, s. Ferridcyankalium.
Bombéebilder 181.
Boraxgoldbad 8. 50. 138.
Boraxlösung zum Verdrängen von Fixirnatron 94.
Borax-Schellackpapier 111.
Boraxweinsteinsäure im Platinbade 64.
Borsäure im Platinbade 63.
— — Silberbade, s. Silberbad.
— — Tonfixirbade 60.
Bromide im Goldbade 52.
Bromkalium im Salzpapier 109.
Bromsilber, Empfindlichkeit des 32.
Bromsilbergelatine-Trockenplatte, Empfindlichkeit der 33.
Bromsilberpapier 22.
— zum Auscopiren 2.
Bromwasser zum Abschwächen 184.
Bronziren der Copien 13. 17. 138. 157.
— von Celloïdinpapier 157.

Calciumacetat 51.
Calciumbichromat 148.
Calciumchlorid in der Celloïdin-Emulsion 150.
Caméebilder 181.
Carton, schlechter 187.
Caseïn in der Papierleimung 100.
Caseïnpapier 115.
Celloïdinbilder, Aufkleben der 159.
— Tonen der, s. Tonen.
— Trocknen der, s. Trocknen.
Celloïdin-Emulsion 146. 150.
Celloïdin-Mattpapier 156.
Celloïdinpapiere 5. 14. 65. 144.
— Gold-Platintonbad für 65.
— Gradation 39.
— Silbergehalt von 27.
Centrifugal-Waschapparat 91.
Cerat 182.
Chloralleim 179.
Chlorcalciumbüchsen 133.
Chlorcitrat 43.
Chloren der Bilder 136.
Chloride im Goldbade 52
— verschiedene im Copirprocess 16.
— zerstörende Wirkung der, auf Silberbilder 29.
Chlorkalk-Goldbad, s. Goldbad.
Chlorocitrat-Emulsion 161.
Chlorsaure Salze, Einfluss a. d. Gradation 41.
Chlorsilber-Albuminpapier, Empfindlichkeit 32.
— Collodionpapier s. Celloïdinpapier.
— Empfindlichkeit des 32.
— — — mit Kaliumnitrat 32.
— — — mit schwefligsaurem Natron 32.
— -Gelatinepapier s. Aristopapier.
— Löslichkeit des, s. Löslichkeit.
— -Normalpapier 39. 40.
— photochemischer Process 13.
— Theorie des 15.
Chromsaure Salze, Einfluss auf die Gradation s. Kaliumbi- und Kaliummonochromat.
Chromsäure im Celloïdinpapier 147.
— — Chlorsilbergelatine-Papier 166.
Citrate in Copirpapieren 4. 21.
Citronensaure Salze, s. Citrate.
Citronensäure im Barytpapier 103.
— in der Emulsion 149. 163.
— im Platinbade 63.
— im Silberbade, s. Silberbad.
— im Tonfixirbade 60.
Collodionpapiere s. Celloïdinpapiere.
Combinationsdruck 85.
Concordiapapier 162.
Copalfirniss 182.
Copien, directe 10.
— mit Hervorrufung 10.
Copiren von mehreren Negativen 85.
Copirrahmen 81.
Copirverfahren, Einleitung 10.
Cyankalium als Abschwächer 184.
— — Fixirmittel 24. 72.

Dammarfirniss 182.
Dauerpapiere 18.

Dextrin als Klebemittel 178.
Dissociation 50.
Dunkelkammer für den Copirprocess 75.

Eau de Javelle 92.
Eiweiss siehe Albumin.
Elektrische Probe auf Fixirnatron 96.
Elemiharz 182.
Emaille-Albuminpapier 136.
Emaillepapier 102.
Emailliren der Bilder 183.
Empfindlichkeit verschied. Silbersalze 30.
Emulsionspapiere 5. 14.
Entwicklung s. Hervorrufung.
Entwicklungsbilder, Haltbarkeit der 186.
Erhitzen des Silberbades 127.
Essigsaures Natron, doppelt geschmolzenes 8. 51.
— — -Goldbad s. Goldbad.
Essigsaure Salze im Fixirbade 72.
Essigsaures Silber s. Silber.
Essigsäure im Platinbad 63.

Fehler beim Aristopapier 173.
— — Celloïdinpapier 160.
Ferridcyankalium als Abschwächer 29. 184.
— im Fixirbade 72.
Ferridcyansilber 20.
Ferrocyankalium 21.
Feuchtigkeit, Wirkung auf Silbercopien 28.
Filtriren der Celloïdin-Emulsion 150.
Fixirbad mit Natriumsulfit 65. 66. 171.
Fixirbäder, alte 5. 71.
— mit Bleisalzen 5.
— — Essigsäure 5.
— — Salpetersäure 5.
— Wirkung alter 5.
— Zusätze, verschiedene 71.
Fixiren der Albuminbilder 143
— — Silberbilder 169.
— mit Ammoniak 19.
— — Ferrocyankalium 2.
— — Jodkalium 2.
— — Kochsalz 2.
— — Natriumhyposulfit 2.
— — Salpetersäure 19.
— Uebersicht, allgemeine 23.
— von Salzpapier 116.
Fixirnatron s. unterschwefligsaures Natron.
Fixirnatron, Prüfung auf 94.
Fixirnatron, Zerstörung der letzten Spuren aus Papierbildern 92.
Fixirung, chemische Vorgänge 23.
Fluoride 4.
Formalin 165.
Formate der Papierbilder 176.

Gelatine im Silberbade 130.
— zum Aufkleben 178.
Gelatine-Copirpapiere 4. 18.
— -Harzpapier 112.
— -lösung für Papier 98.
— -Salzpapier 107.
— -Sandarakpapier 114.
Gelatiniren der Bilder 183.
Gelatoïdpapier 14. 165.
Geschichte der Copirprocesse 1.
Giessmaschinen 152. 168.
Glanzwachs 182.
Glycerin im Celloïdinpapier 144.
— — Silberbade 130.
Goldbad, benzoësaure Salze im 49.
— für blauschwarze Töne 56.
— — Dauerpapiere 136.
— mit Baryumcarbonat 49.
— — Calciumacetat 139.
— — Soda 50.
— — verschiedenen Salzen 52.
— — Wolframaten 52. 136.
— — wolframsaurem Natron 51. 141.
Goldbäder, alkalische 7. 48.
— für Albuminpapier 138.
— — Arrow-root-Papier 114.
— — Harzpapier 113.
— — Salzpapier 114.
— Geschichte der 6.
— inactive 46.
— mit Borax 8. 50 138.
— — Citronensäure 7.
— — Chlorkalk 8. 50. 140.
— — essigsaurem Natron 8. 50. 139.
— — Fixirnatron und Rhodan 57.
— — kohlensaurem Natron 7. 140.
— — Kreide 6. 7. 49. 140.
— — phosphorsaurem Natron 8. 50.
— — Rhodan 48. 53.
— — Schwefelcyanammonium 9.
— — Weinsäure 7.

Goldbäder, neutrale 6. 47. 49.
— saure 6. 47.
— Selbstzersetzung der 46.
Goldchlorid 46.
Goldchlorür 45.
Golddoppelsalze 9.
Goldgehalt getonter Copien 27.
Gold-Platintonung 65. 114.
Goldsalze, chemische Zusammensetzung 44.
— Einwirkung auf Silberbilder 24.
— zum Tonen 44.
— — — (Geschichte) 6.
Gradation beim Copirprocess 38. 147.
— von Albuminpapier 39.
— — Aristopapier 39.
— — Celloïdinpapier 39.
— — Salzpapier 39.

Haltbarkeit der Bilder s. Vergilben.
Harz in der Papierleimung 100.
Harzfirniss für Papierbilder 182.
Harzpapier 14. 111.
Harzseife als Firniss 182.
Hervorrufung auf Bromsilberpapier 191.
— — Chlorsilber-Emulsion 191.
— — Chlorsilberpapier 189.
— — Jodsilberpapier 190.
— — Malerleinwand 191.
— chemisches Verhalten 29.
Hervorrufungscopien 10.
Hochglanz-Aristobilder 172.
Hypochlorit 92.
— als Abschwächer 194.
Hyposulfit s. unterschwefligsaures Natron.

Iridiumsalze 66.

Japanpapier 114.
Jod zum Zerstören von Fixirnatron 94.
Jodide im Goldbad 52.
Jodkalium 21.
— als Abschwächer 184.
— im Fixirbad 72.
Jodsilber, Empfindlichkeit 32.
— im Copirprocess 23.
Jodsilberpapier 190.
Jodstärkekleister 94.
Jodstärkeprobe 95.

Kali, salpetrigsaures, s. Kaliumnitrit.
Kaliumbichromat als Abschwächer 184.
Kaliumbichromat im Fixirbad zur Erkennung der Haltbarkeit der Bilder 68.
— im gesilberten Papier 23.
— — Papst'schen Reagens 29.
— — Salzpapier 109.
Kaliumhypermanganat s. übermangansaures Kali.
Kaliummonochromat als Abschwächer 73.
Kaliumnitrit 11. 17. 31. 134.
Kaliumpersulfat 93.
Kaliumplatinchlorür 9. 61.
Kaolin 110.
— Klären des Silberbades mit 127.
Kautschukpapier 104.
Klebemittel 178.
Kleister, saurer 68.
Kochsalzlösung zum Verdrängen von Fixirnatron 94.
Kollodiumpapiere 5. 14.
Kolophonium-Gelatinepapier 112.
Krafterhöher 12.
Kreide im Goldbad 6. 7. 49. 140.
— -papier 162.
Kupferchlorid als Reagens für Silber-Platinbilder 62.
— in der Celloïdin-Emulsion 148.
Kupferoxydammoniak im Papier 104.
Kupfersalze im Goldbade 53.

Lackiren von Papierbildern 117.
Leimung von Papier 98.
Licht und Schattenverhältnisse 40.
Lichtpauserei 3.
Linographie 191.
Lithiumchlorid 146. 165.
Löslichkeit des Chlorsilbers in verschiedenen Fixirmitteln 73.

Magnesia, Klären des Silberbades mit 127.
— milchsaure 112.
Magnesiumacetat 51.
Magnesiumcarbonat im Goldbade 49.
Magnesiumchlorid als Fixirer 73.
Marantastärke 107.
Mass-Analyse 193.
Mastix 111.
Mattiren der Aristobilder 172.
Mattpapiere 14. 41. 56. 65. 104. 105. 156. 166.

Mattpapiere mit Celloïdin 156.
Mezzotintbilder 85.
Mignonpapier 162.
Milchsaure Magnesia s. Magnesia.
Milchsäure im Platinbad 63.
Molken in der Papierleimung 100.
Molybdänsäure im Goldbade 52.
Moos, irländisches 107.
— isländisches 107. 117.

Natriumacetat s. essigsaures Natron.
Natriumbicarbonat im Silberbade 126.
Natriumbiphosphat im Platinbade 64.
Natriumcarbonat im Silberbade 126.
Natriumhyposulfit s. unterschwefligsaures Natron.
Natriumplatinchlorid 9.
Natriumsulfit als Fixirer 74.
— — Sensibilisator 31.
— im Fixirbade 65. 66. 171.
— — Goldbade 52.
Natriumthiosulfat s. unterschwefligsaures Natron.
Natron, doppeltkohlensaures zum Conserviren 132.
— kohlensaures im Goldbade 7. 140.
Negative, Copiren mehrerer 85.
Nitrate im Silberbade 127. 129.

Opalinbilder 173.
Osmiumsalze 66.
Ovalbilder 82.
Oxalsaures Silber s. Silberoxalat
Oxalsäure im gesilberten Papier 135.
Ozon, Einfluss von, auf die Schwefeltonung 28.

Palladiumsalze 66.
Papier für photographische Zwecke 97. 100
— Silbern des 76.
— Silbernitrat auf, s. Silbernitrat.
Papiere, Leimung der 98.
— rauhe 97. 100.
— Waschen der 86.
Pergamentpapier 104.
Pflanzeneiweisspapier 14. 174.
Phosphalbinpapier 14.
Phosphorsaure Natron-Goldbäder s. Goldbad.
Phosphorsaures Natron im Copirprocess s. Silberphosphat.
Phosphorsäure im Platinbad 62. 65. 66.
Photometer zur Bestimmung d. Gradation 39.
Photometrie der Silbersalze 30.
Phtalsaures Natron im Goldbad 52.
Plaquebilder 181.
Platinbad 115. 171.
— Bisulfite im 64.
— Boraxweinsteinsäure im 64.
— Borsäure im 63.
— für Harzpapier 113. 114.
— — Salzpapier 116.
— inactives 64.
— Phosphorsäure im 62. 65. 66.
— Weinsäure im 63.
Platinchlorid 9. 61.
Platinchlorür 61.
Platinpapier, Gradation 39.
Platintonbad 61.
Platintonbäder, Geschichte der 9.
— Praxis der 44.
Poliren der Papierbilder 181.
Porträtpapier 162.
Positiv-Silberbad 125.
— Veränderung s. Silberbad.
— Wiederherstellung des, s. Silberbad.
Präpariren der Papiere, Manipulationen beim 76.
Protalbinpapier 14. 174.
Pyrophosphorsaures Natron 5.
— — im Papier 112.

Quecksilberchlorid als Tonbad 68.

Rauchbilder 118.
Räucherkasten 79.
Räuchern mit Ammoniak 78
— — Einlagen im Copirrahmen 80.
Retouchiressenz 181.
Rhodan als Fixirer 73.
— im Tonfixirbad 60.
— -goldbäder 48. 53. 66. 159. 169. 170.
Rhodanürgoldbäder 56.
Rhodiumsalze 66.
Ricinusöl im Celloïdinpapier 144.
Rohpapier 97.
— Aufbewahren von 76.
Rutheniumsalze 66.

Salpetersäure im Copirpapier 16.
— — Silberbade, s. Silberbad.
Salpetrigsaures Kali s. Kaliumnitrit.
— Silber s. Silber.
Salzpapier 14. 105.
— Gradation 39.
Satinpapier 136.
Satiniren der Bilder 180.
Schellack-Boraxpapier 111.
— -papier 112.
Schönen s Tonen
Schwefeltonung 5. 47. 67. 187.
— Einfluss von Ozon auf die 28.
Schwefelwasserstoff, Wirkung auf Copien 28. 186.
Seesalz 5.
Seide, photographische 117.
Seignettesalz = weinsaures Kalinatron 164.
Sel d'or 6. 47.
Sensibilisator, Natriumsulfit als, s. Natriumsulfit.
Sensibilisatoren beim Copirprocess 11.
Silber, äpfelsaures, Empfindlichkeit 36.
— ameisensaures, „ 33.
— arsenigsaures, „ 20.
— benzoësaures, „ 22.
— caprinsaures, „ 34
— capronsaures, „ 35.
— cerotinsaures, „ 35.
— citronensaures s. Silbercitrat.
— chlorsaures 19.
— chromsaures 20. 22. 23. 39.
— essigsaures 22. 63.
— — Empfindlichkeit 33.
— glycolsaures, Empfindlichkeit 35.
— heptylsaures, „ 34
— hyppursaures, „ 36.
— isobuttersaures, „ 34.
— kohlensaures, „ 20.
— korksaures, „ 22.
— malonsaures, „ 36.
— milchsaures, „ 35.
— molybdänsaures, „ 20.
— nonylsaures, „ 34.
— normalbuttersaures, „ 33.
— octylsaures, „ 34.
— ölsaures, „ 35.
— oxalsaures s. Silberoxalat.
— palmitinsaures, Empfindlichkeit 35.
Silber, paramilchsaures, Empfindlichkeit 35.
— phosphorsaures 19. 20.
— propionsaures, Empfindlichkeit 33.
— salpetrigsaures 20.
— schwefligsaures 19.
— stearinsaures, Empfindlichkeit 35.
— überchlorsaures 19.
— valeriansaures, Empfindlichkeit 34.
— weinsaures s. Silbertartrat.
Silberacetat s. essigsaures Silber.
Silberalbuminat 119.
— Empfindlichkeit 33.
Silberbad, Aether-Alkohol im 129. 130.
— Alaun im 129.
— Alkohol im 129. 130.
— Alkohol-Aether im 129. 130.
— Aluminiumnitrat im 129.
— Ammoniak im 111.
— Bleiacetat im 129.
— Borsäure im 128.
— Braunwerden des 127.
— Cadmiumnitrat im 129.
— Citronensäure im 18. 110. 128. 135.
— Erhitzen des 127.
— für Papierbilder 125.
— Gelatine im 130.
— Glycerin im 130.
— Kaliumnitrat im 129.
— Kampfer im 130.
— Klären des 127.
— Kobaltnitrat im 129.
— Magnesiumnitrat im 129.
— Natriumbicarbonat im 126.
— Natriumcarbonat im 126.
— Natriumnitrat im 129.
— Nitrate im 127. 129.
— Salpetersäure im 18.
— Säuren im 128.
— sparsames 128.
— Thonerde, salpetersaure im 129.
— Ueberchlorsäure im 128.
— unorganische Substanzen im 128.
— — Salze im 128.
— Urannitrat im 129.
— Veränderung des 126.
— Verstärkung des 126.
— Weinsäure im 18. 128. 135.
— Wiederherstellung des 126.
— Zucker im 130.

Silberbad, Zusätze zum 127.
Silberbäder, Reinigung der 110.
Silberbilder, Verhalten gegen Reagentien 28.
Silbercitrat 12. 15. 21. 23. 42. 163.
— Empfindlichkeit 36.
Silbercopien, chemische Zusammensetzung 25.
Silber, Ferridcyan- 20.
Silbergehalt der Papierbilder 27.
Silbermengen des Papieres 24. 27.
Silbern der photographischen Papiere 76.
Silbernitrat auf Papier 1.
— Empfindlichkeit 33.
— im Copirprocess 15.
Silberoxydammoniak 4. 18. 111.
Silberoxalat 21.
— Empfindlichkeit 36.
Silberphosphat 36.
Silberphotochlorid 11.
Silber-Platinbilder 62. 112.
Silberprobe 192.
Silbersubchlorid 11. 23.
Silbersuboxyd 25.
Silbertartrat 12. 15. 20. 21. 163.
— Empfindlichkeit 36.
Silberthiosulfat 23. 70.
Soda-Goldbad s. Goldbad.
Solarisiren der Copien 13.
Sonnenspectrum, Wirkung auf Copirpapiere 3. 41.
Spectrum s. Sonnenspectrum.
Stärke 4. 5.
— im Mattpapier 166.
— in der Papierleimung 98.
Stärkekleister zum Aufkleben 178.
Stärkepapier 107.
Stärkezusatz zur Gelatine-Emulsion 14.
Strontiumchlorid 146. 165.
Sulfoharnstoff 74.

Tapiocastärke 5.
Thiocarbamid als Fixirer 74.
Thiosinamin 68.
— als Fixirer 74.
— im Goldbade 61.
Thonerde, salpetersaure, im Silberbade s. Silberbad.
Titrirmethode 193.
Tonabstufungen beim Copirprocess 38.
Tonbäder s. auch Goldbäder.
— mit Fixirnatron und Rhodan 53.
— — — — — für Celloïdinpapier 159.
— — Gold und Fixirnatron 6.
— — Goldsalzen 6.
— — Platin s. Platintonbäder.
— ohne Gold 67.
Tonen der Copien mit Goldsalzen, chemischer Process 24.
— Goldsalze zum 44.
— Manipulationen beim 142
— nach dem Fixiren 137.
— Praxis des 44.
— von Albuminbildern 138.
— — Aristobildern 169.
Tonfixirbad, Citronensäure im 60.
— für Albuminbilder 137.
— Verbrauch an 61.
Tonfixirbäder 48. 57 170. 186.
Trocknen der Albuminbilder 143.
— von Albuminpapier 131.
— — Celloïdinpapier 193.

Ueberchlorsäure im Silberbad s. Silberbad.
Uebermangansaures Kali als Reagens für Fixirnatron 95.
— — zum Zerstören von Fixirnatron 92.
Ueberschwefelsaures Kali als Zerstörer von Fixirnatron 93.
Uebertragung von Chlorsilbercollodion 144.
Ueberziehen von Papier mit Aristo-Emulsion 151.
— von Papier mit Celloïdin-Emulsion 167.
Unorganische Salze im Silberbade s Silberbad.
Unterchlorigsaure Salze zum Zerstören von Fixirnatron 92.
Unterschwefligsaures Natron 2. 23.
— — im Silberbade 129.
Urannitrat im Tonbade 68.
— zum Abschwächen 184.
Uransalze 22.
— im Fixirbade 72.
— — Goldbade 53.
Uranylchlorid 39.
— in der Celloïdin-Emulsion 149.

Veränderung des Silberbades s. Silberbad.
Verbrauch an Celloïdin-Emulsion 150.

Verbrauch an Fixirnatron 70.
— — Gold und Silber im Copirprocess 27. 130. 138.
— — Tonfixirbad 61.
Verdrängen von Fixirnatron 94.
Vergilben der Copien 28. 68. 185.
Vergilbte Bilder, Wiederherstellung von 185.
Vergolden s Tonen.
Verstärkung des Silberbades s. Silberbad.
Verziehen der Papierbilder 188.
Vignetten 82.
Viscosität 145.
Vorgänge und Vorrichtungen beim Waschen der Papiere nach dem Fixiren 86.

Wachs 182.
Wachsleinwand 132.
Wachspapier 132.
Waschen der Papiere nach dem Fixiren 86.
— — — vor dem Vergolden 136.
Weihrauch 111.
Weinsaures Kalinatron s. Seignettesalz.
— Natron im Platinbade 63.
— Silber s. Silbertartrat.
Weinsäure, Goldbäder mit 7.
— im Platinbade s. Platinbad.
— — Silberbade s. Silberbad.
— in der Emulsion 149. 163.
Wiederherstellung des Silberbades s. Silberbad.
— vergilbter Bilder 185.
Wismuthsalze 68.
Wolframate im Goldbade s. Goldbad.
Wolframsaures Natron im Goldbade s. Goldbad.
Wolframsaures Natron-Borax-Goldbad 136.

Zähflüssigkeit 145.
Zauberphotographien 118.
Zeichenpapier 101.
Zeichnen auf Silbercopien 118.
Zerschneiden der Bilder 176.
Zeug, Photographie auf 117.
Zink 93.
Zinkacetat 51.
Zinkchlorid 111.
Zinkhypochlorit 92.
Zucker im Silberbad s. Silberbad.
Zusätze zum Silberbad s. Silberbad

A. L. Hugo Wwe u. Sohn
BUCHBINDEREI
Niedernstr. 116 Hamburg

EDER
PHOTOGRAPHIE

IV. 1

3. Auflage

Lf
1/12